AL. CODARCEA

MINERALOGIE

VOL. I

CRISTALOGRAFIA

EDITURA DIDACTICĂ ŞI PEDAGOGICĂ
BUCUREŞTI — 1958

Scanned with OKEN Scanner

549
C60

MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

AL. CODARCEA

MINERALOGIE

VOL. I

CRISTALOGRAFIA

BIBLIOTECA
Centrală Regională
IAȘI

197.692

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ – BUCUREȘTI, 1965

Scanned with OKEN Scanner

Introducere

Scopul acestui manual este de a da studenţilor în geologie şi geologilor din producţie — geologi şi ingineri prospectori, geotehnicieni, hidrogeologi, geofizicieni — cunoştinţele teoretice şi practice fundamentale care să le permită recunoaşterea mineralelor şi a asociaţiilor acestora, rocile, ce constituie scoarţa solidă a globului pămîntesc, cunoaşterea compoziţiei şi a proprietăţilor lor fizice şi chimice, să-şi dea seama de modul de formare şi transformare şi, în special, a modului de concentrare în natură, precum şi să cunoască importanţa lor în viaţa economică.

Aceste cunoştinţe sînt necesare pentru orientarea viitorilor ingineri geologi în munca de cercetare pe teren şi în laborator, în munca de prospectare, descoperire, explorare şi exploatare raţională a acumulărilor industriale de minerale şi roci utile şi a folosirii lor în diversele domenii tehnice şi industriale.

Mineralele şi rocile utile joacă un rol covîrşitor în dezvoltarea economiei noastre socialiste, ca bază de materii prime pentru industria grea, pentru electrificarea şi industrializarea ţării şi pentru dezvoltarea intensivă şi multilaterală a agriculturii.

Ştiinţa mineralelor şi rocilor are o strînsă legătură cu practica, cu viaţa economică; ea s-a născut din practica mineritului, iar cunoştinţele şi legile ei, ce s-au dezvoltat în decursul timpului, au contribuit în permanenţă la perfecţionarea metodelor ştiinţifice şi tehnice de căutare a zăcămintelor de minerale utile şi de valorificare a lor.

De aceea, foarte just remarca L. Mrazec, în prefaţa cursului său general de minerale şi roci, că „scopul unic urmărit prin învăţămîntul mineralogic superior este de a cunoaşte mineralele şi asociaţiile lor, de a cunoaşte ocurenţele* lor, precum şi rolul lor în viaţa economică. Acest scop nu trebuie pierdut din vedere, lui trebuie să-i subordonăm totul"**.

După L. Mrazec, cursul de mineralogie generală trebuie să cuprindă „tot ce se referă la studiul tuturor substanţelor constitutive ale globului terestru şi sub toate formele lor, începînd de la aspectele cele mai înalte ştiinţifice sub care pot fi privite, pînă la acelea ce interesează direct viaţa practică".

Noţiunea de mineral. Acesta fiind obiectul ştiinţei mineralelor şi rocilor, să căutăm să definim mai de aproape cuprinsul noţiunii de mineral.

Sub numele de *mineral* înţelegem, în sens strict, toate substanţele naturale, anorganice, solide şi lichide, omogene din punct de vedere fizico-chimic, care se formează în scoarţa globului şi fac parte integrantă din ea. Singurele substanţe lichide omogene ce pot fi considerate minerale sînt mercurul şi apa.

După această definiţie, noţiunea de mineral ar cuprinde deci *numai elementele native şi combinaţiile lor chimice naturale omogene* care intră în componenţa scoarţei globului. Ele se prezintă uneori sub forme geometrice bine conturate, cum sînt, de exemplu, cristalele de aur nativ din minele de la Brad, cristalele de cuarţ ce se întîlnesc în multe din minele noastre din Transilvania, cristalele cubice de sare ce se găsesc în ocnele de sare de la Slănic (Regiunea Ploieşti), cristalele aurii de pirită de formă cubică, atît de răspîndite în regiunile miniere, şi multe altele; de cele mai adeseori însă mineralele au forma de granule fără contururi

---

* *ocurenţă* — locul şi condiţiile de apariţie (de ivire) a unui mineral în natură.

** L. Mrazec, *Curs general de minerale şi roci*, partea a II-a, Bucureşti, 1938, p. 3.

regulate, cum sînt părţile componente ale rocilor sau ale minereurilor*. În afară de corpurile solide omogene, în scoarţa globului se găsesc şi felurite *substanţe gelatinoase, coloidale, lichide* şi *gazoase*, chiar şi *solide*, care nu pot avea şi nu pot păstra prin natura stării şi a genezei lor o compoziţie chimică omogenă, care variază în timp şi loc, cum sînt, de exemplu, unele opaluri gelatinoase, sticlele vulcanice, lavele, apele subterane şi apele minerale, sau gazele naturale (heliul, bioxidul de carbon, hidrogenul sulfurat, vaporii de apă etc.). Acestea se încadrează de fapt într-o noţiune mai largă, de „substanţe minerale". Sticlele vulcanice cît şi lavele trebuie privite ca roci actuale, respectiv în devenire. De asemenea, apa în mase mari constituie de fapt o rocă lichidă.

Tot în această categorie sînt de considerat şi *unele substanţe de origine organică*, cum sînt, de exemplu, chihlimbarul, asfaltul, petrolul, cărbunele, gazul metan, care au ajuns în starea lor actuală după o lungă evoluţie în scoarţa globului, în timpul căreia şi-au pierdut atît forma cît şi structura lor organică primordială, ca o consecinţă a unor procese geologice din scoarţă. Afară de chihlimbar, care poate fi definit ca un „mineraloid", ele trebuie considerate mai mult ca roci sedimentare.

Nu se pot cuprinde în sfera noţiunii de substanţă minerală toate produsele organice sau anorganice ale activităţii fiinţelor vieţuitoare actuale de pe pămînt, cum sînt: cochiliile, mărgăritarul, scheletul animalelor, precum şi resturile fosilizate ale vieţuitoarelor (animale sau plante) dispărute. Ele pot fi constituite uneori din minerale, ca, de exemplu, unele cochilii pot fi formate din calcit (inocerami) sau chiar din pirită (amoniţi).

Tot astfel, substanţele preparate pe cale artificială în laboratoare şi uzine — produsele sintetice — nu pot fi considerate ca minerale, deşi uneori sînt la fel cu unele substanţe din natură. Ele pot fi numite cel mult *minerale sintetice* sau *artificiale*. Aşa sînt rubinele sintetice, care cu greu se pot deosebi de cele naturale. Astăzi s-a reuşit să se reproducă sintetic multe minerale ca, de exemplu, cuarţul, muscovitul etc.

În fine trebuie menţionat că sînt admise ca „minerale din alte corpuri cereşti", *componentele meteoriţilor*, deoarece proprietăţilor lor sînt analoge cu acelea ale mineralelor de pe pămînt, ambele feluri de minerale fiind în ultimă analiză de origine cosmică. Unele componente ale meteoriţilor sînt chiar identice cu mineralele terestre corespunzătoare, ca, de exemplu, feldspatul, olivina.

Mineralele cunoscute sînt foarte numeroase, numărul lor ajunge aproape de 2 000. Din acestea numai puţine sînt mai frecvente, circa 100, şi constituie întreaga scoarţă a globului. Celelalte sînt mai mult raritaţi, iar unele, cele cu aspect amorf, nu sînt decît amestecuri de minerale mai simple, cum s-a dovedit recent prin studierea lor cu ajutorul radiaţiilor X.

Cadrul cercetărilor mineralogice şi petrografice. Mineralele nu apar izolate. Ele sînt asociate, mai multe la un loc, în proporţii care variază în anumite limite, formînd mase caracteristice în scoarţa solidă a globului. Acestea sînt rocile. Cu studiul lor se ocupă *petrografia*.

Mineralele şi rocile alcătuiesc în întregime scoarţa globului, dacă facem abstracţie de gaze şi de apă. Domeniul de investigaţie al mineralogiei şi petrografiei este deci scoarţa solidă a globului terestru, care constituie învelişul superior al acestuia şi este limitat numai la partea superficială a scoarţei. S-a calculat, anume, că partea din scoarţă care poate fi supusă observaţiilor noastre directe are o grosime de aproximativ 16—20 km, dacă ţinem seama şi de faptul că unele părţi mai adînci ale scoarţei au putut ajunge la suprafaţă graţie proceselor orogenice.

Această pătură externă, extrem de subţire în raport cu raza totală a pămîntului, constituie cadrul accesibil al preocupărilor noastre de ordin mineralogic şi petrografic. Cunoaşterea amănunţită a acestei părţi accesibile din scoarţa globului este deci de o importanţă capitală, atît din punct de vedere teoretic cît şi din punct de vedere practic, deoarece de aici se extrag toate materiile prime minerale necesare dezvoltării şi propăşirii colectivităţii omeneşti.

Recent, s-a pus problema cercetării prin foraje adînci a structurii scoarţei globului şi a investigării părţii superioare a învelişului următor al globului — mantaua** care, după studiile geofizice din Uniunea Sovietică (prin metoda sondajelor seismice adînci) ar fi situată la adîncimi variind între maximum 70 km în regiunile munţilor înalţi din Asia Centrală (Tian-San, Pamir), 25—35 km în regiunile de platformă continentală şi în Ural şi minimum 12 km în insulele sudice ale lanţului Kurilelor din Orientul Îndepărtat. Cercetarea adîncimilor

---

* v. definiţia la p., 6.

** În concepţia actuală despre structura globului pămîntesc, mantaua reprezintă învelişul intermediar între nucleul central al pămîntului şi scoarţă, avînd o grosime de cca. 2 800 km.

Scanned with OKEN Scanner

scoarței și a păturii superioare a mantalei ne va permite să abordăm și să soluționăm numeroase probleme fundamentale ale geologiei privind vîrsta scoarței terestre, structura adîncurilor planetei noastre și natura forțelor care acționează în subsolul scoarței (energii termice, mecanice, vulcanice, acțiunea fluidelor metalizante etc.). Mai presus de toate însă, omul va putea pune stăpînire pe nebănuite surse naturale de energie și va putea descoperi inepuizabile rezerve de materii prime minerale.

Metodele studiului mineralogic și petrografic și legătura mineralogiei și petrografiei cu celelalte științe. Obiectul studiilor mineralogice și petrografice aparține deci domeniului vast al naturii, de aceea aceste științe sînt considerate ca făcînd parte din științele naturale, și anume din grupa științelor geologice.

Mineralogia și petrografia au o strînsă legătură în primul rînd cu geologia. Obiectul lor comun este studiul scoarței globului, cu deosebirea că geologia privește scoarța terestră din punctul de vedere al evoluției în timp a pămîntului și ca o rezultantă a proceselor geologice care au acționat asupra lui, pe cînd mineralogia și petrografia, făcînd, în general, abstracție de factorul timp, se ocupă cu studiul analitic și dinamic-genetic al mineralelor și rocilor ce intră în constituția scoarței pămîntului*, cu scopul final al descoperirii, extragerii și folosirii lor în viața economică. De altfel și metoda de lucru a acestor științe este asemănătoare, cel puțin în ceea ce privește cercetările din natură.

Prima fază a studiilor mineralogice și petrografice o constituie observația directă pe teren, adunarea datelor și materialelor necesare documentării, precum și descrierea exactă a faptelor de observație. Acestea sînt metode de cercetare naturalistă. Ele implică colecții cît mai bogate, ca de altfel la toate științele naturale.

În a doua fază a studiului mineralogic și petrografic, care se desfășoară în laborator, se determină natura chimică a materialului adunat de pe teren și se studiază proprietățile fizice și structura lui cu ajutorul goniometrului, refractometrului, microscopului polarizant, microscopului calcografic, microscopului electronic, instalațiilor de raze X, aparatului de analiză termică diferențială, al spectrografului, al radiometrelor și al altor aparate, al reactivilor chimici etc.; apoi se stabilesc legăturile cauzale între fenomenele observate, elaborîndu-se ipoteze și teorii care să coordoneze și să explice un număr cît mai mare de fapte de observație, se trag concluzii cu privire la modul de formare a mineralelor și rocilor în natură, precum și la transformările ce le suferă și se stabilesc legile de asociere, de concentrare și de răspîndire a lor în diversele formațiuni geologice. Pe baza cunoașterii acestor relații complexe între minerale și mediul înconjurător se pot orienta apoi în mod rațional lucrările de prospectare și explorare a mineralelor folositoare, care să ne conducă la descoperirea și conturarea de zăcăminte exploatabile și la valorificarea lor.

În această a două fază a cercetărilor, mineralogul și petrograful folosesc metode fizice și chimice, iar pentru prelucrarea și discuția rezultatelor numerice obținute, reprezentări geometrice și calcule matematice. În felul acesta, mineralogia și petrografia au o strînsă legătură și cu științele chimice, fizice și matematice, de la care împrumută metode de lucru și de reprezentare. Știința noastră ocupă o poziție oarecum centrală între celelalte științe. Într-adevăr, studiul mineralelor cristalizate nu se poate imagina fără ajutorul matematicii și fizicii. Studiind geneza mineralelor și rocilor și transformările lor, precum și chimismul scoarței pămîntului în general, mineralogia și petrografia vin în atingere cu chimia. Pe de altă parte, studiind transformările pe care le suferă materia cristalizată din substanțe necristalizate, coloide, care servesc direct sau indirect ca un mediu de nutriție pentru viețuitoare, știința mineralelor și rocilor vine în atingere cu științele biologice.

Dacă mineralogia și petrografia nu se pot lipsi de ajutorul științelor cu care sînt în strînsă legătură și de la care împrumută metode de lucru și de reprezentare, în schimb nici celelalte științe nu se pot lipsi de ajutorul mineralogiei. Astfel, geologia, vulcanologia, chimia, fizica, metalurgia, minerítul și tehnica întrebuințează adesea metode de cercetare mineralogică, obținînd sugestii prețioase și decisive din folosirea lor.

Importanța practică a studiului mineralogiei și petrografiei. Pentru a înțelege importanța practică a studiului mineralelor și rocilor, este suficient să amintim rolul important pe care-l joacă bogățiile minerale în economia mondială și în propășirea civilizației omenești. Ele stau la baza construirii socialismului, ca materii prime ale industriilor de orice fel, foarte multe minerale avînd o întrebuințare în industrie și tehnică, mai ales dacă sînt ușor de izolat și dacă se găsesc în concentrații importante, exploatabile.

* Ca de altfel și a meteoriților, mărturii din alte planete.

Scanned with OKEN Scanner

Mineralele sau asociațiile de minerale care, din punct de vedere tehnic și economic, pot fi folosite pentru extragerea industrială a unui metal poartă numele de *minereuri*.

Unele minerale pot fi întrebuințate de-a dreptul în starea în care se află, cum sînt, de exemplu, cuarțul, fluorina, sarea gemă, sărurile de potasiu etc. Cele mai multe însă trebuie să sufere anumite procese de preparare mecanică și diferite tratamente metalurgice și chimice înainte de a putea fi folosite.

Mineralele și rocile au nenumărate întrebuințări. Aproape nu există sector de activitate omenească în care să nu se folosească substanțe minerale fie ca materie primă, fie sub formă de produse prelucrate.

La temelia dezvoltării social-economice a omenirii stă fierul. O dată ce oamenii au învățat să producă unelte și arme de fier și s-au generalizat procedeele metalurgiei fierului, s-au realizat progrese uriașe în domeniul forțelor de producție*.

Dezvoltarea societății omenești a luat un ritm necunoscut pînă atunci, „progresul a devenit irezistibil, mai rar întrerupt și mai rapid"; fierul s-a dovedit a fi „cea mai însemnată dintre toate materiile prime care au jucat un rol revoluționar în istorie"**.

Din minereuri oxidice sau carbonatate (magnetit, hematit, limonit, siderit) se extrage fierul, prin procedee siderurgice, sub formă de fonte și de oțeluri, care apoi sînt prelucrate în uzine mari, pentru construirea de mașini, mașini-unelte, vapoare, locomotive, poduri, pentru fabricarea unor bunuri de larg consum, pentru construirea de clădiri etc. O întrebuințare largă în industria constructoare de mașini și în industria electrotehnică și în diferite alte industrii o au minereurile de metale neferoase, ca: aluminiul, cuprul, plumbul, zincul, metalele rare și de aliat cu fierul, cum sînt: cromul, vanadiul, wolframul, molibdenul, nichelul, cobaltul, titanul, niobiul și altele.

În metalurgie, în scopuri auxiliare, se folosesc fluorina și calcarul ca fondanți pentru producere de zgure fluide, omogene, în cuptoarele înalte; dolomitul și magnezitul, respectiv cuarțitele, în scopul fabricării cărămizilor refractare bazice, respectiv acide, cu care se căptușesc pereții convertizoarelor și furnalelor înalte, iar la fabricarea oțelurilor superioare și a anumitor metale topite, pentru a nu se oxida, se folosesc creuzete de topire făcute din grafit.

În industria energetică și în industria chimică joacă un rol covîrșitor de mare combustibilii minerali, petrolul, gazele naturale și cărbunii.

În producerea energiei atomice, folosită în scopuri pașnice, în multe domenii de activitate umană, au mare însemnătate mineralele radioactive de uraniu și de toriu. În industria atomică sînt căutate mineralele de zircon, de beriliu, de bor și altele. În industria electrotehnică sînt căutate micele, talcul, azbestul și feldspatul, pentru fabricarea izolatorilor, și grafitul, pentru fabricarea electrozilor și pilelor.

Grafitul se mai utilizează pentru fabricarea creioanelor și a uleiurilor de motoare, iar talcul mai este folosit și la ungere.

Pentru fabricarea de țesături și plăci incombustibile și rezistente la acizi se întrebuințează azbestul,

În industria chimică, diferitele minerale își găsesc o largă întrebuințare la prepararea a numeroase substanțe sintetice. Așa, de exemplu, piritele sînt folosite pentru fabricarea acidului sulfuric, din sarea gemă și calcare se fabrică diferite produse sodice, ca bicarbonatul de sodiu și soda caustică, sulful intră în fabricarea medicamentelor, chibriturilor, explozivelor, hîrtiei, cauciucului, sulfatului de cupru etc.

În industria ceramică, din caolin și feldspat se fabrică porțelanuri și smalțuri, pentru colorarea lor folosindu-se ca materie primă minerale de titan, cobalt, bor, cupru și altele.

În industria sticlăriei se folosesc cantități enorme de cuarț.

Pentru fabricarea prismelor și lentilelor speciale, în industria optică, se întrebuințează cristale incolore și clare de cuarț și de fluorină, iar din spat de Islanda se fac nicoli.

Lagărele aparatelor de precizie și ceasornicelor sînt făcute din zircon, agat, corindon (rubin), minerale dure.

Ca abrazive, se utilizează la șlefuit diamantul, corindonul, granații, diatomitele etc.

La rafinarea petrolului, pentru degresarea lînii și ca decoloranți pentru grăsimi și uleiuri se folosesc bentonitele (formate în majoritate din mineralul montmorillonit).

---

* *Istoria României*, vol. I., Ed. Acad. R.P.R., București, 1960, p. 137.

** F. Engels, *Originea familiei, a proprietății private și a statului*, E.S.P.L.P., București, 1957, p. 162.

Foarte importantă este întrebuinţarea mineralelor ca îngrăşăminte naturale în agricultură, pentru mărirea producţiei la hectar. Astfel, pentru obţinerea potasiului necesar nutriţiei plantelor pot fi folosite direct sărurile de potasiu, iar leucitul şi bazaltele bogate în leucit pot fi întrebuinţate după o prealabilă tratare chimică. Pentru fabricarea îngrăşămintelor fosfatice se utilizează apatitul, fosforitele, guanourile, care se transformă întîi în compuşi uşor solubili, şi, în fine, pentru îngrăşămintele azotoase se folosea pe scară largă salpetrul de Chili, căruia îi iau locul azi îngrăşămintele azotoase fabricate din azotul din aer.

În hrana omului şi a animalelor intră şi sarea gemă, iar pentru îngrijirea sănătăţii se folosesc multe ape minerale, nămoluri naturale şi lacuri sărate etc. O serie întreagă de minerale stau la baza fabricării unor medicamente, cum sînt mirabilitul, sarea de Karlovy Vary (Karlsbad), sarea de Bazna, săruri de bismut, de iod, de bariu, de bor şi altele.

În industria construcţiilor şi a materialelor de construcţii, materiile prime minerale joacă un rol deosebit de important la fabricarea cărămizilor, varului şi cimentului. În scopuri ornamentale se folosesc pietre ca: marmurele de diferite culori şi nuanţe ca, de exemplu, marmura de Ruşchiţa, alabastrul, „aragonitul" de Corund, jaspul, rodonitul, serpentina, oficalcitul, travertinul.

Ca obiecte de podoabă, omul foloseşte şi unele pietre preţioase, cum sînt: diamantul, smaragdul, rubinul, safirul şi altele. Diamantul şi rubinul au şi foarte importante întrebuinţări în industrie (freze cu diamant), de aceea s-a pus şi problema fabricării lor pe cale sintetică.

Aşadar, mineralele şi rocile constituie materiile prime pe care geologul este chemat să le descopere şi să le prospecteze, inginerul de mine să le extragă din pămînt, iar constructorul, metalurgistul, siderurgistul şi chimistul sînt chemaţi să le prelucreze şi să le utilizeze în practica de toate zilele.

Bogăţiile miniere ale ţării noastre. În subsolul ţării noastre sînt adăpostite importante zăcăminte de petrol, gaze, cărbuni cocsificabili şi energetici, minereuri de fier şi de mangan, minereuri de aur, argint, cupru, plumb şi zinc, minereuri de substanţe radioactive şi de elemente rare, precum şi nenumărate bogăţii nemetalifere, cum sînt: sarea gemă, sărurile de potasiu, baritina, gipsul, diatomitele, bentonitele, dolomitele, calcarele etc.

În economia socialistă a ţării noastre produsele industriei extractive joacă un rol foarte important. Sub regimul democrat-popular exploatarea bogăţiilor miniere a luat un mare avînt; substanţe minerale noi au intrat în circuitul economic. Dezvoltarea industrială rapidă şi puternică a ţării noastre trebuie să se bazeze în primul rînd pe resursele proprii.

De aceea geologii şi minierii, folosind metodele de cercetare şi tehnice cele mai avansate, vor trebui să-şi înzecească eforturile pentru a căuta şi descoperi tot mai multe rezerve de substanţe minerale utile, pentru a le exploata în mod raţional şi a le folosi în mod complex, prin extragerea tuturor componenţilor utili, în vederea dezvoltării economice a ţării şi pentru ridicarea nivelului de trai al oamenilor muncii.

Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. prevăd sporirea şi folosirea la maximum a resurselor de substanţe minerale utile, pentru a putea acoperi într-o măsură cît mai mare nevoile industriei noastre în continuă dezvoltare. În acest scop, volumul cercetărilor geologice va fi sporit cu 70% faţă de anii precedenţi, intensificîndu-se lucrările logice pentru punerea în evidenţă a tot mai multe rezerve de minereuri de fier şi de elemente de aliat cu fierul, minereuri de metale neferoase — cupru, plumb şi zinc — geominereuri de aluminiu, minereuri aurifere, de metale rare şi elemente radioactive, zăcăminte de petrol şi gaze naturale combustibile, zăcăminte de cărbuni cocsificabili şi energetici şi de diverse alte minerale şi roci utile atît de necesare industriei siderurgice, industriei chimice, industriei energetice, industriei materialelor de construcţie, folosirii energiei atomice în scopuri paşnice şi altor industrii şi ramuri de producţie.

Aceste cercetări, studii, prospecţiuni şi explorări se fac în cadrul Academiei R.P.R. şi de către Comitetul Geologic şi organizaţiile geologice ale departamentelor cu activitate minieră, cum sînt: Ministerul Minelor şi Energiei Electrice, Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei, Comitetul de Stat al Apelor, sfaturile populare regionale.

Cercetările ce se fac în aceste instituţii sînt foarte complexe, începînd cu descoperirea substanţei minerale pe teren, prospectarea şi explorarea ei cu mijloace geologice, geochimice şi geofizice şi continuînd cu lucrările minere pentru conturarea şi determinarea rezervelor existente.

În laboratoarele institutelor de cercetări se studiază apoi proprietăţile fizice, chimice şi tehnologice, posibilităţile de concentrare prin procedee de preparare mecanică sau chimică şi de utilizare industrială, în vederea introducerii substanţei minerale în circuitul economic.

Scanned with OKEN Scanner

În țările lagărului socialist s-a dat o atenție deosebită dezvoltării cercetărilor în domeniul științelor mineralogice și geologice, ceea ce a avut ca urmare descoperirea de mari bogății miniere, care situează aceste țări, în multe privințe, în primele locuri din lume.

În țara noastră, constructoare a socialismului, cercetările mineralogice și geologice au luat un avînt nebănuit față de trecut. Sute de mineralogi, geologi, geofizicieni și alți specialiști lucrează astăzi pe teren, în mine și laboratoare pentru descoperirea, cercetarea complexă și valorificarea economică a resurselor subsolului.

Sarcini măreț stau astăzi în fața tineretului nostru studios — mineralogi, geologi, geofizicieni, geochimiști etc. Pentru a face față cu succes tuturor acestor sarcini, ei vor trebui să se pregătească temeinic ca să cunoască mineralele și rocile și folosul ce-l pot aduce în dezvoltarea economiei noastre socialiste; vor trebui mai ales să cunoască modul de formare și regulile răspîndirii și concentrării lor în scoarța globului pămîntesc, în scopul descoperirii și exploatării zăcămintelor acestora.

*Istoricul dezvoltării mineralogiei**. Dacă se aruncă o privire retrospectivă asupra evoluției științelor mineralogice, se observă că mineralele utile erau cunoscute încă din primele timpuri ale omenirii și serveau la fabricarea uneltelor, armelor și obiectelor de podoabă.

În timpurile preistorice, oamenii foloseau silexul ca armă de apărare, serpentina și jadul ca obiecte de podoabă. Treptat, oamenii primitivi au început să cunoască mineralele de cupru și de staniu (epoca bronzului), apoi de fier (epoca fierului) și să le folosească pentru extragerea metalului din ele și fabricarea armelor de bronz și de fier, precum și a uneltelor pentru muncă. De asemenea le era cunoscut aurul și argintul și unele pietre colorate frumos, acumulate ca bogății și podoabe. În acest stadiu de dezvoltare a omenirii se presupune că oamenii cîștigaseră din practică multe cunoștințe privind proprietățile mineralelor, unele legi empirice privind răspîndirea și modul de zăcămînt, care le-au permis să caute și să exploateze mineralele de care aveau nevoie.

Primele scrieri despre minerale se găsesc în cărțile lui *Aristotel*, *Teofrast* și *Pliniu cel Bătrîn*, în antichitate, apoi în evul mediu sînt de menționat scrierile savanților chovarezmieni *Biruni* și *Avicena* (*Ibn-Sina*).

Primele cărți care pot fi luate în considerare în ce privește știința mineralogiei au apărut însă abia în secolul al XVI-lea și mai ales în secolul al XVIII-lea.

Astfel, în prima jumătate a secolului al XVI-lea, *Georg Agricola* (*Bauer*) din Iachimov (Republica Socialistă Cehoslovacă), pe baza experienței sale în zăcămintele de minereuri, a întocmit o clasificare a mineralelor în care descrie amănunțit proprietățile lor.

În secolul al XVII-lea, danezul *Niels Stensen* (cunoscut sub numele latinizat *Nicolaus Steno*) atrage atenția asupra importanței studiului formelor cristalelor, descoperind legea constanței unghiurilor diedre ale cristalelor (1669).

În secolul al XVIII-lea, *M. V. Lomonosov* emite teoria structurii corpurilor cristaline și se ocupă de studiul unor minerale din Rusia, dînd indicații practice pentru descoperirea minereurilor.

În Suedia, *Ch. Linné* a încercat să stabilească o sistematică mineralogică bazată pe gen și specie, analogă clasificării plantelor și animalelor făcută de el.

În Germania s-a dezvoltat școala mineralogică de la Freiberg cu *A. G. Werner* și *I. A. Breithaupt*, în Suedia sînt de menționat lucrările de cristalografie ale lui *T. Bergman*, iar în Franța numele lui *Romé de l'Isle* și al lui *R. J. Haüy*, cu studiile lor fundamentale în domeniul cristalografiei.

În secolul al XIX-lea și mai ales în secolul al XX-lea, științele mineralogice cunosc o puternică înflorire.

Sau distins prin lucrările lor numeroși cristalografi și mineralogi.

Astfel: în Rusia și U.R.S.S.: *V. M. Severghin*, *M. I. Kokșarov*, *A. V. Gadolin*, *V. V. Docuceaev*, *E. S. Feodorov*, *G. V. Vulf*, *S. S. Smirnov*, *A. G. Betehtin*, apoi *V. I. Vernadski* și *A. E. Fersman*, fondatorii geochimiei;

---

* v. L. Mrazec, *Progresul științei mineralogice în cei 40 de ani din urmă*, în „Buletinul laboratorului de mineralogie generală al Universității din București", vol. II, București, 1937.

A. G. Betehtin, *Curs de mineralogie*, Ed. tehnică, București, 1953, p. 10—22 (trad. din l. rusă).

în Franţa: *A. Bravais, E. Mallard, A. Michel Lévy, A. Lacroix, G. Daubrée, F. Fouqué, G. Friedel, L. de Broglie*; în Germania: *L. Sohnke, A. Schönflies, E. Mitscherlich, V. Goldschmidt, P. Groth, F. Rinne, H. Rosenbusch, M. v. Laue*; în Suedia: *I. Berzelius*; în Austria: *F. Becke, G. Tschermak*; în Anglia: *W. Wollaston, W. H. Miller, G. Sorby, W. H. Bragg* şi *W. L. Bragg*; în America: *F. E. Wright, W. Lindgren, N. L. Bowen, I. D. Dana, E. S. Dana, Ch. Palache*; în Elveţia: *L. Duparc, U. Grubenmann* şi *P. Niggli*; în Norvegia: *W. C. Brögger* şi *V. M. Goldschmidt*; în Cehoslovacia: *P. Pošepny* şi *F. Slavik*; în Polonia: *I. Morozevicz*; în Ungaria: *I. A. Krenner* şi *L. Tokody*; în Italia: *F. Zambonini* — şi mulţi alţi savanţi în lumea întreagă au contribuit la puternica dezvoltare a ştiinţelor mineralogice şi petrografice.

În ţara noastră, însemnări despre avuţiile minerale ale ţării se găsesc încă în cronici şi în *Descriptio Moldaviae* a lui *Dimitrie Cantemir*.

O carte de mineralogie în limba română a fost tipărită la Iaşi în 1837 de către dr. *Cihac*. Ea este însă numai o traducere a unei cărţi străine*.

Studiile originale au început abia în partea a doua a secolului trecut, o dată cu înfiinţarea la 1864 a catedrelor de mineralogie de la universităţile din Iaşi şi Bucureşti, dezvoltîndu-se apoi puternic prin înfiinţarea Institutului geologic în 1906, a Comitetului Geologic în 1950, a Institutului de geologie şi geografie al Academiei R.P.R. în 1957, a Institutului geologic al Comitetului Geologic şi a unităţilor de cercetare ale departamentelor industriei extractive.

La Iaşi sînt de menţionat contribuţia lui *P. Poni* şi a lui *V. Buţureanu*, care au făcut primele studii asupra minereurilor de mangan din Munţii Bistriţei, din împrejurimile Broştenilor. Poni a început o inventariere a cunoştinţelor noastre privitoare la mineralele din ţară, completată de *D. M. Cădere*, intitulată: *Fapte pentru a servi la descrierea mineralogică a României*.

La Bucureşti, ştiinţa mineralogică ia un avînt însemnat cu lucrările lui *L. Mrazec*, care a dat la iveală numeroase studii mineralogice şi petrografice asupra Dobrogei şi Carpaţilor Meridionali. El a stabilit o clasificare generală a rocilor cristaline din Carpaţii Meridionali, repartizîndu-le la două grupe de cristalinitate diferită, ceea ce a permis apoi descifrarea structurii în pînză de şariaj a Carpaţilor Meridionali de către *G. M. Murgoci*.

Lui Murgoci îi datorăm un studiu monografic asupra chihlimbarului românesc, un studiu asupra amfibolilor albaştri şi numeroase studii petrografice şi tectonice în Carpaţii de Sud şi în Dobrogea.

Se remarcă, de asemenea, cercetările petrografice asupra masivului de la Greci (Dobrogea) ale lui *David Roman*, precum şi un studiu de mineralogie economică asupra muscovitei de la Voineasa. De asemenea, studiul petrografic asupra masivului eruptiv de la Iacobdeal, în Dobrogea, de *Şt. Cantuniari* şi studiile petrografice din Munţii Rodnei ale lui *Th. Kräutner*.

Dintre mineralele româneşti cunoscute de mult timp şi peste hotare sînt de menţionat: *ozocheritul* prezentat la Breslau (Vroclav) în 1833 la un congres al medicilor şi naturaliştilor germani; *chihlimbarul* românesc, a cărui frumuseţe era de mult cunoscută, prilejuind şi numele de *rumanit* pentru chihlimbarul de Buzău; *lotritul*, un mineral descoperit de Murgoci în corneenele de contact ale serpentinelor din Munţii Parîngului, şi care pare a fi un hidroclinozoizit; *ponitul* lui V. Buţureanu, un rodocrozit ferifer cu raportul Mn : Fe = 5 : 1.

De asemenea, menţionăm printre altele ludwigitul $(Mg, Fe)_2 Fe(BO_3)O_2$ şi veszelyitul = = aşaritul $(Cu, Zn)_3 (PO_4) (OH)_3 \cdot 2H_2O$, de la Ocna-de-Fier, szajbelyitul (Mg, Mn) (BO_2) (OH) de la Băiţa-Bihorului şi telururile: nagyagit $Pb_5Au(Te, Sb)_4S_{5-8}$, krennerit $AuTe_2$, sylvanit $(Au, Ag)Te_2$ de la Săcărîmb; toate aceste minerale au fost descoperite pentru prima oară în minele din Banat şi Munţii Apuseni.

Ştiinţa mineralogiei şi petrografiei cunoaşte astăzi o dezvoltare deosebită în Republica Populară Română.

Prin reorganizarea învăţămîntului superior şi prin bogata dotare a laboratoarelor din învăţămînt şi din instituţiile geologice cu utilaj şi aparatură modernă, s-au creat în anii puterii populare condiţii optime pentru înflorirea acestor ştiinţe şi realizarea de succese însemnate.

---

* v. I. Atanasiu, *Cea mai veche mineralogie tipărită în limba română*, în „Anal. Acad. Rom.", seria III, tomul XVI, 1941.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, în anul 1959 a apărut prima hartă geologică a țării la scara 1:500 000, iar cercetările geologice intensive desfășurate după eliberarea patriei noastre au contribuit la creșterea considerabilă a rezervelor de substanțe minerale utile, realizîndu-se pentru prima oară o cunoaștere temeinică a potențialului nostru minier, bază sigură pentru puternica dezvoltare în perspectivă a industriei socialiste în țara noastră.

Studiile și cercetările mineralogice, petrografice și geologice au luat un avînt puternic. Rezultatele lor sînt cuprinse în numeroasele publicații de specialitate editate de Academia Republicii Populare Române, Comitetul Geologic, universități, institute de învățămînt superior și unele institute de cercetări departamentale. Se pot cita multe nume meritoase de oameni de știință și de tineri cercetători care lucrează actualmente cu entuziasm în laboratoarele de pe lîngă catedrele de specialitate ale institutelor învățămîntului superior, ale Academiei R.P.R., ale Comitetului Geologic și ale diferitelor organizații geologice departamentale.

Scanned with OKEN Scanner

CRISTALOGRAFIA

Cea mai mare parte a mineralelor care intră în constituţia scoarţei globului, izolate, grupate în geode* sau asociate în roci, sînt cristalizate. De asemenea, majoritatea corpurilor solide care ne înconjură şi care n-au nici o legătură cu mineralele au tot o structură cristalină.

Cu studiul corpurilor solide cu structură cristalină se ocupă *cristalografia* care, dată fiind răspîndirea universală a obiectului studiului ei şi enorma importanţă practică a corpurilor cristaline în industrie şi tehnică, a devenit o ştiinţă de sine stătătoare.

Cristalografia este o disciplină de bază pentru studiul mineralogiei, petrografiei şi geochimiei, fiind importantă şi pentru rezolvarea problemelor puse în metalografie, radiotehnică, sinteza de monocristale, minerit etc.

Studiul mineralelor făcînd obiectul mineralogiei, partea din cristalografie care se ocupă cu studiul cristalelor naturale, adică al mineralelor cristalizate, serveşte mineralogiei, constituind capitole de bază ale acestei ştiinţe.

Toate cunoştinţele noastre despre cristale, privind forma, proprietăţile ca şi geneza lor, pot fi înţelese ca o consecinţă a structurii lor interne, de aceea studiul proprietăţilor cristalelor se face ţinînd seama de construcţia internă specifică a lor.

Studiul mineralelor cristalizate începe cu cercetarea formei lor externe şi stabilirea legilor formelor cristaline, adică cu studiul morfologiei cristalelor. Tot cu această ocazie se stabilesc caracteristicile geometrice ale structurii interne a cristalelor. Acest capitol constituie *cristalografia geometrică*.

Studiul fenomenelor legate de formarea cristalelor şi creşterea lor în natură sau în laborator, precum şi studiul proceselor de dizolvare formează obiectul *cristalogenezei*.

Cercetarea proprietăţilor fizice ale cristalelor şi explicarea lor în lumina structurii lor interne formează obiectul *cristalografiei fizice*. Se dezvoltă în special studiul opticii cristalelor, care oferă mijlocul cel mai practic pentru cunoaşterea mineralelor.

În capitolul *radiocristalografia*, pe baza cunoaşterii fenomenului de difracţie a radiaţiilor X prin cristale, se tratează metodele de studiu ale structurii interne a cristalelor cu aplicaţii la analiza radiologică a structurilor cristaline.

Cristalochimia, ultimul capitol al acestui manual, conţine studiul legilor aşezării în spaţiu a atomilor în cristale şi relaţiile dintre structura internă compoziţia chimică, forma şi proprietăţile fizice ale cristalelor.

---

* *geodă* — cavitate căptuşită cu minerale cristalizate (în scoarţa terestră).

Scanned with OKEN Scanner

Cristalografia geometrică

A. Definiţia noţiunii de cristal

1. Definiţia materiei cristaline pe baza proprietăţilor formei externe

Stările de agregare ale materiei solide. Lăsînd la o parte substanţele minerale gazoase şi lichide, care nu pot forma obiectul cristalografiei, cea mai mare parte a mineralelor solide se găsesc în stare cristalină, formînd adesea *cristale** frumoase cu forme geometrice mai mult sau mai puţin bine dezvoltate, aşa cum pot fi văzute expuse în colecţii şi muzee (fig. 1). Pentru minerale, starea cristalină este starea normală; scoarţa solidă a pămîntului este aproape pe de-a-ntregul constituită din minerale cristalizate, cum ne dovedesc nenumăratele studii microscopice care s-au făcut pînă acum asupra rocilor din care este formată scoarţa globului. Dar nu numai mineralele se găsesc în stare cristalină, ci majoritatea corpurilor solide, precum şi aproape toate substanţele ce se obţin în laborator, prin sinteze, sînt şi ele cristalizate, cum sînt, de exemplu, cristalele de alaun crescute în laborator sau metalele fabricate în uzine şi care sînt formate din granule cristaline. Astfel, *starea cristalină este o stare de agregare a materiei solide, fie că aceasta s-a format în natură, fie că a luat naştere în laboratoare şi uzine.*

Afară de minerale cristalizate care au forme regulate, geometrice, există şi minerale care se găsesc de obicei în stare *amorfă*, lipsite de forme geometrice şi care au proprietăţi deosebite de ale mineralelor cristalizate. Aşa sînt, de exemplu, opalul, sticla vulcanică, limonitul.

Unele din aceste minerale, considerate pînă acum amorfe, studiate cu ajutorul radiaţiilor X, s-au dovedit a fi amestecuri de minerale foarte fin cristalizate şi de substanţe amorfe. Aşa, de exemplu, limonitul este constituit dintr-un amestec de cristale mici de goethit, hidrogoethit amorf (hidroxizi de fier cu proporţii variabile de apă de adsorbţie), hidroxizi de aluminiu, substanţe argiloase ş.a.

Mineralele amorfe au de obicei forme rotunjite, sferoidale, reniforme, stalactitice, numite cu un cuvînt „colomorfe" şi provin din întărirea formaţiunilor coloidale şi a gelurilor (fig. 2).

---

* κρύσταλλος — gheaţă — cristal de stîncă.

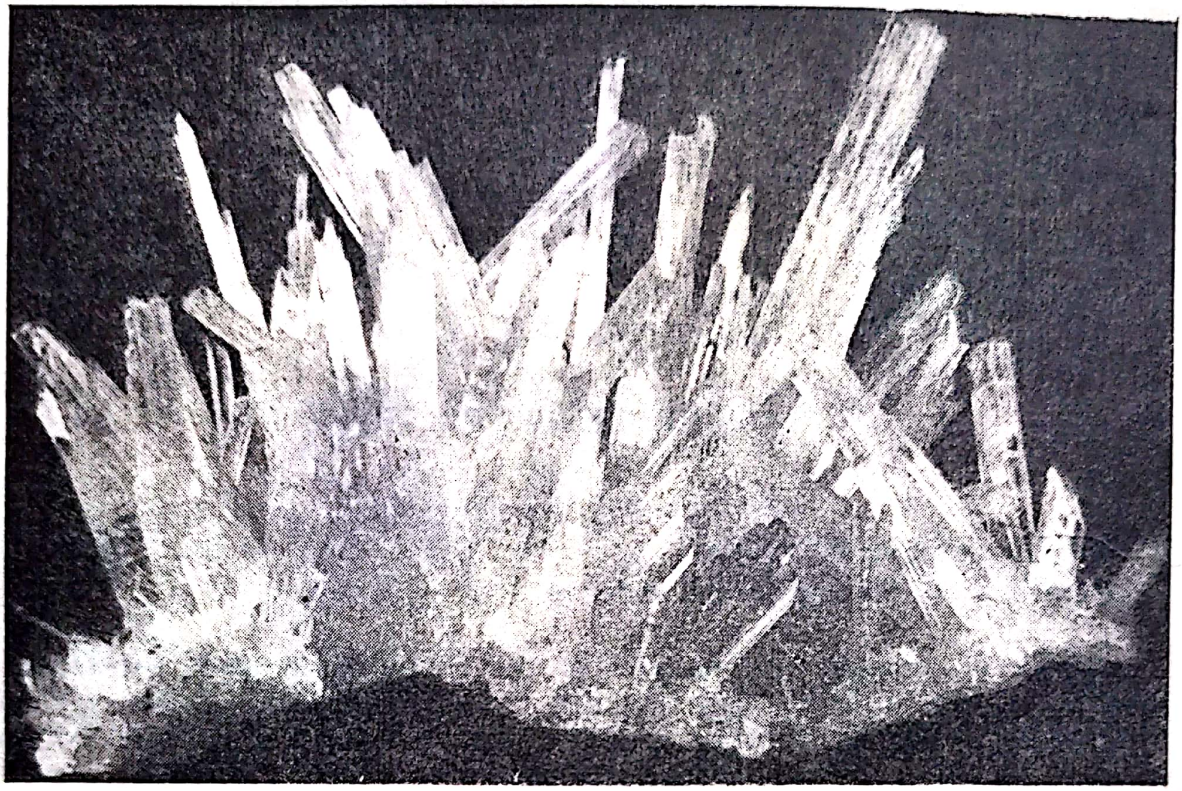


Fig. 1. Cristale de gips (Baia-Sprie, regiunea Maramureș).

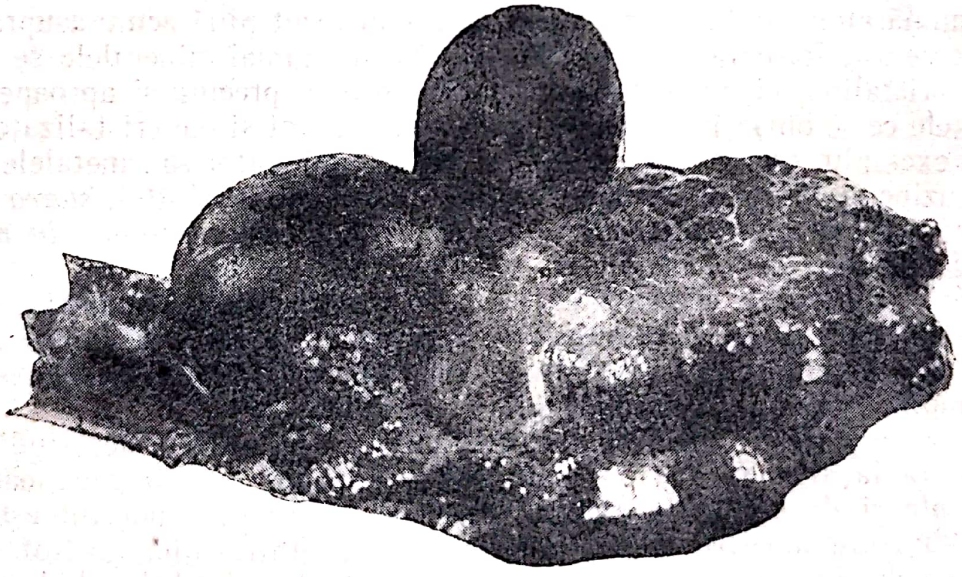


Fig. 2. Limonit colomorf (Ghelar, regiunea Hunedoara).

Afară de starea cristalizată și starea amorfă se mai cunosc două stări de agregare: starea nematică și starea smectică, care se numesc și *mezomorfe* și care reprezintă de fapt stări intermediare între starea amorfă și starea cristalizată; substanțele mezomorfe, deși nu sînt cristaline, au însă unele proprie-

Scanned with OKEN Scanner

tăți ale cristalelor. Aceste stări de agregare nu se întîlnesc la minerale, și sînt cunoscute numai la un număr restrîns de substanțe organice, de aceea nu ne vom ocupa de aceste stări. Așa sînt, de exemplu, combinațiile organice din seria aromată, formate din molecule foarte lungi, apoi oleatul de sodiu (săpunul) etc. Substanțele mezomorfe mai sînt cunoscute și sub numele de *cristale lichide*.

Pentru studiul mineralelor ne interesează aproape exclusiv starea cristalizată a materiei solide, această stare fiind cea mai răspîndită pe globul terestru. Afară de aceasta, aproape toate mineralele amorfe sînt instabile din punct de vedere fizico-chimic și au tendința ca, mai curînd sau mai tîrziu, să cristalizeze (v. fig. 2). Studiile moderne cu ajutorul radiațiilor X au arătat că multe corpuri considerate ca amorfe sînt de fapt mărunt cristalizate. Se pune întrebarea: care sînt caracterele ce deosebesc starea amorfă de starea cristalină și, în ultimă analiză, care este definiția cristalului?

Structura materiei omogene. În definiția noțiunii de mineral am arătat că mineralele, indiferent dacă sînt amorfe sau cristalizate, sînt corpuri *omogene* din punct de vedere fizico-chimic, adică sînt formate în toată masa lor din același material și au aceleași proprietăți în toate punctele lor*. Materia omogenă este formată dintr-un număr foarte mare de particule ale căror proprietăți sînt identice și care sînt așa de apropiate unele de altele, încît nu le putem separa între ele cu mijloacele obișnuite pe care știința ni le pune la dispoziție. Cu ajutorul acestor mijloace de lucru, noi percepem materia ca avînd o structură *continuă*, adică umplînd spațiul în mod complet și fără întreruperi.

Teoria structurii atomice a materiei, verificată experimental cu ajutorul radiațiilor X, ne învață însă că omogenitatea materiei nu poate fi absolută, iar structura materiei nu este continuă, ci este *discontinuă*, materia fiind formată din atomi separați între ei prin spații interatomice. Aceste spații sînt foarte mici, nu însă infinit de mici, încît putem să presupunem că proprietățile materiei nu sînt aceleași în cuprinsul unui atom și în spațiul dintre atomi; omogenitatea de care s-a vorbit mai sus este deci o noțiune relativă și trebuie înțeleasă numai la scara observațiilor noastre, care este aceea a lungimilor de undă ale razelor luminoase.

Cînd se va studia structura internă a cristalelor, se va vedea că omogenitatea materiei cristaline se deosebește de aceea a materiei amorfe prin faptul că, în cristale, atomii sînt așezați în mod ordonat, pe cînd în materia amorfă, atomii sînt îngrămădiți în mod cu totul dezordonat.

Făcînd abstracție, pentru un moment, de structura atomică a materiei și considerînd materia omogenă ca fiind continuă, așa cum apare ea văzută cu ochii liberi și la microscop, se poate defini materia cristalizată cu ajutorul proprietăților ei, care se pot observa cu mijloacele obișnuite de studiu. După stabilirea unei definiții a cristalului bazată pe proprietățile ce se deduc din forma lui exterioară, se va defini cristalul pe baza structurii lui interne, discontinue, din care decurg, în mod logic, proprietățile lui caracteristice, prin urmare și forma lui externă.

* Facem abstracție de diversele incluziuni, impurități, defecte de construcție care apar de obicei la minerale, cauzate de factori externi ce intervin în timpul creșterii lor.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăţile materiei omogene. Aceste proprietăţi sînt de două categorii: scalare şi vectoriale.

Proprietăţile scalare pot fi definite prin o simplă valoare numerică. În definiţia lor nu intră nici un element direcţional, astfel că aceste proprietăţi pot fi reprezentate grafic, într-un sistem de coordonate, printr-un punct. Ele au deci aceeaşi valoare în puncte situate în toate direcţiile unui corp omogen şi sînt influenţate numai de variaţiile de temperatură şi de presiune. Astfel de proprietăţi sînt: densitatea, căldura specifică. De exemplu: densitatea piritei este 5; ea rămîne neschimbată în toate părţile mineralului. Aceste proprietăţi nu sînt specifice pentru a deosebi starea amorfă de starea cristalină, deoarece ele se manifestă în acelaşi fel în cele două stări de agregare ale materiei.

Proprietăţile vectoriale, din contra, variază cu direcţia. Pentru precizarea lor se cere, afară de date numerice, şi indicarea unei direcţii. Aceste proprietăţi se pot reprezenta grafic printr-un vector care exprimă valoarea, direcţia şi sensul lor. Proprietăţile vectoriale sînt: viteza de propagare a luminii, conductibilitatea termică, viteza de creştere a cristalelor, coeziunea şi altele.

În corpurile omogene, proprietăţile vectoriale au aceeaşi valoare în toate *direcţiile paralele*. Astfel, dacă într-un punct A al unui corp omogen, o proprietate vectorială este reprezentată printr-un vector AB, atunci, într-un alt punct A', aceeaşi proprietate va fi reprezentată printr-un vector $A'B'$ egal şi paralel cu primul (fig. 3). Aceasta este chiar condiţia de omogenitate care se aplică şi la corpurile amorfe şi la cristale.

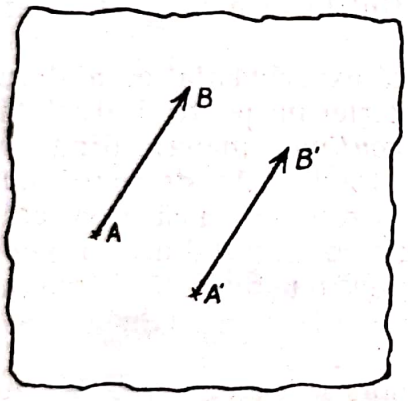


Fig. 3. Caracterizarea corpurilor omogene prin egalitatea valorii proprietăţilor vectoriale în direcţii paralele.

Izotropie, anizotropie. Dacă se ia în consideraţie o anumită proprietate a materiei şi se observă comportarea acestei proprietăţi în *direcţii diferite*, atunci se constată că la unele substanţe mărimea vectorului rămîne aceeaşi, oricare ar fi direcţia, iar la alte substanţe, mărimea vectorului variază cu direcţia. În primul caz, extremitatea vectorului va descrie o sferă, iar substanţa respectivă se spune că este nu numai omogenă, dar şi *izotropă* pentru acea proprietate. În al doilea caz, suprafaţa descrisă de extremitatea vectorului nu mai este o sferă, ci o altă suprafaţă cu simetria mai scăzută, iar substanţa omogenă respectivă este *anizotropă* pentru proprietatea considerată.

Astfel, studiind comportarea la încălzire a două sfere, una de sticlă, iar alta de cuarţ, ambele formate din aceeaşi substanţă (bioxid de siliciu) se observă că cele două sfere se dilată în mod diferit: sfera de sticlă prin dilatare va da naştere tot la o sferă, pe cînd cea de cuarţ va lua forma unui elipsoid.

Aceasta dovedeşte că în cazul sticlei, care este un corp amorf, valoarea coeficientului de dilataţie este egală în toate direcţiile, mărimea vectorului rămînînd aceeaşi în orice direcţie. Sticla este deci izotropă din punctul de vedere al dilataţiei termice. În cazul cuarţului, care este un corp cristalizat, valoarea coeficientului de dilataţie variază cu direcţia, ceea ce înseamnă că cuarţul este anizotrop pentru această proprietate.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOTECA Centrală Regională IAȘI

Iată deci un criteriu de deosebire între corpurile amorfe și corpurile cristalizate:

— *la corpurile amorfe toate proprietățile fizice rămîn identice în oricare punct și în toate direcțiile*, cu alte cuvinte, în corpurile amorfe toate proprietățile nu variază cu direcția, iar *corpurile amorfe sînt izotrope pentru toate proprietățile fizice*;

— *la cristale însă proprietățile variază de obicei cu direcția, adică sînt vectoriale, iar cristalele sînt totdeauna anizotrope, cel puțin pentru unele proprietăți vectoriale**.

a) Într-adevăr, există un grup de cristale la care se observă că o parte din proprietăți nu variază cu direcția, pe cînd alte proprietăți variază cu direcția. *Aceleași cristale pot fi deci izotrope, pentru unele proprietăți, și anizotrope, pentru altele*. Așa, de exemplu, sarea de bucătărie (sarea gemă), care cristalizează în formă de cub, este izotropă din punct de vedere optic, lumina propagîndu-se cu aceeași iuțeală în toate direcțiile. În schimb, sarea este anizotropă din punctul de vedere al coeziunii. Astfel, dacă se confecționează din sare trei paralelipipede cu aceleași dimensiuni, avînd înălțimea paralelă respectiv cu una din laturile cubului, cu diagonala unei fețe de cub, și cu diagonala mare a cubului și se supun toate unui efort egal de tracțiune, se observă că alungirea acestor paralelipipede variază cu orientarea lor în cubul de sare, sau, dacă se supun la tracțiune și se încearcă ruperea lor, se va observa că pentru primul paralelipiped trebuie un efort de 570 g/mm², pentru al doilea 1 150 g/mm², iar al treilea nu cedează decît la 2 150 g/mm² (fig. 4). De asemenea, cristalele de sare sînt anizotrope și din punctul de vedere al clivajului, întrucît ele se desfac cu ușurință numai după fețele de cub, nu și după alte direcții de fețe. În aceeași categorie intră și fluorina și alte cristale din sistemul cubic. Ele sînt izotrope pentru unele proprietăți și anizotrope pentru altele.

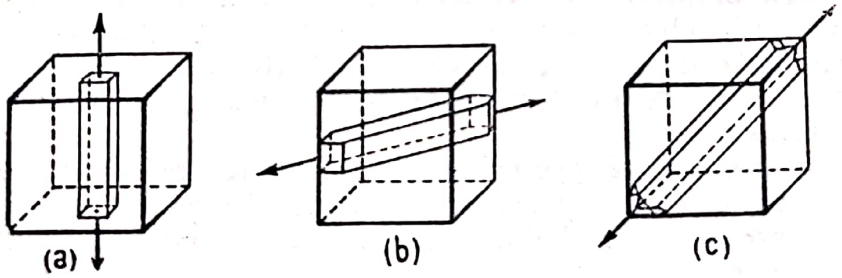


Fig. 4. Variația rezistenței la rupere a unui cristal de sare gemă:
a — în direcția muchiei cubului; *b* — în direcția diagonalei fețel cubului;
c — în direcția diagonalei mari a cubului.

197.692

b) Pe de altă parte, *pentru una și aceeași proprietate unele cristale sînt izotrope, și altele sînt anizotrope*. Pentru exemplificare se poate repeta experiența cu dilatația termică a două sfere egale. De data aceasta însă una din sfere va fi tăiată dintr-un cristal cubic, de exemplu, de sare, de fluorină,

*Se întîmplă ca și corpurile amorfe să fie uneori anizotrope. Această anizotropie se datorește totdeauna unor deformații provocate de acțiuni mecanice, magnetice sau electrice și scade sau dispare îndată ce aceste acțiuni încetează. În schimb, anizotropia cristalelor este o proprietate intrinsecă a acestora.

Scanned with OKEN Scanner

de galenă etc., iar cealaltă sferă va fi dintr-un cristal din alt sistem cristalografic, de exemplu, din cuarţ, calcit etc.

După încălzire, sfera de sare, fluorină sau galenă rămîne tot o sferă, pe cînd sfera de cuarţ sau de calcit ia forma unui elipsoid. Aceasta înseamnă că pentru aceeaşi proprietate (în exemplul dat, dilataţia termică), sarea, fluorina, galena sînt izotrope, pe cînd cuarţul, calcitul sînt anizotrope.

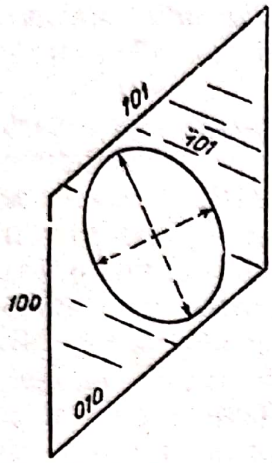


Fig. 5. Anizotropia conductibilităţii termice într-un cristal de gips pe faţa (010).

Mai uşor se poate face următoarea experienţă: se acoperă feţele unui cub de sare gemă sau de galenă cu un strat subţire de ceară, pe care se aplică vîrful unui ac de metal încălzit: ceara se topeşte după aureole circulare. Dacă în loc de sare gemă sau de galenă s-ar fi luat cristale de cuarţ, calcit sau de gips, aureola de topire ar fi luat forma unei elipse (fig. 5).

Din această experienţă se deduce că în mineralele cubice căldura se propagă în toate direcţiile cu aceeaşi viteză şi că deci ele sînt izotrope din punctul de vedere al conductibilităţii termice, iar mineralele din celelalte sisteme cristalografice sînt anizotrope, căldura propagîndu-se după suprafeţe elipsoidale.

Din exemplele de mai sus rezultă că pentru a caracteriza materia cristalizată va trebui să se ţină seamă numai de acele proprietăţi vectoriale pentru care toate cristalele sînt anizotrope, proprietăţi care lipsesc cu desăvîrşire materiei amorfe. Proprietăţile pentru care unele cristale sînt izotrope, se înţelege, nu vor ajuta la deosebirea corpurilor amorfe de unele corpuri cristalizate, şi anume de cele ce cristalizează în sistemul cubic.

Clasificarea proprietăţilor vectoriale. Pentru a deosebi între ele proprietăţile vectoriale, trebuie luată în considerare forma suprafeţei descrise de extremitatea vectorului în variaţia lui în toate direcţiile dintr-un cristal. Această suprafaţă poate fi o sferă sau se poate depărta mai mult sau mai puţin de forma sferică.

La unele proprietăţi vectoriale suprafaţa reprezentativă este, pentru cristalele cubice, o sferă, iar pentru cristalele din celelalte sisteme cristalografice, un elipsoid sau un balot (fig. 6). Aceste proprietăţi variază deci în

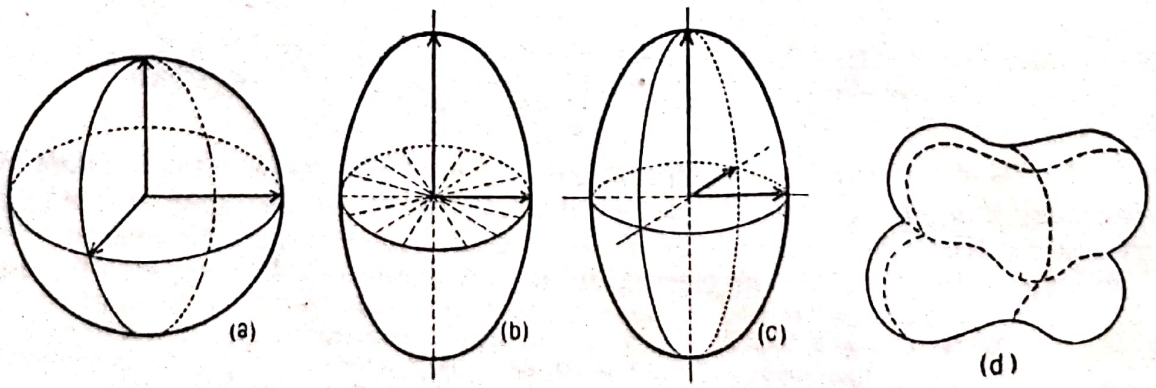
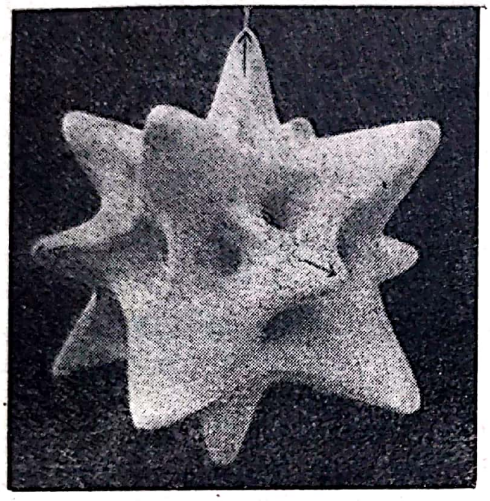


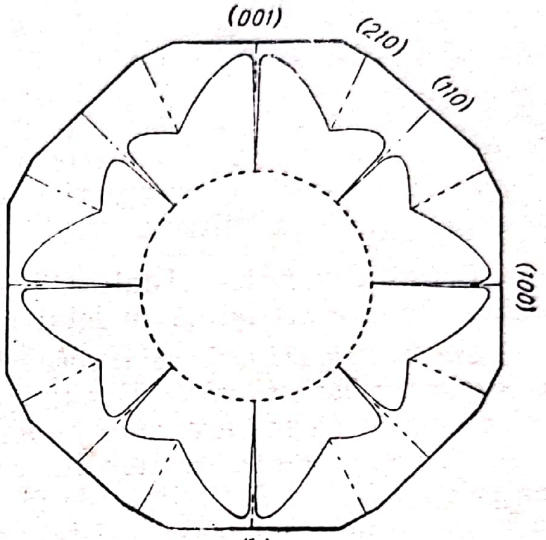
Fig. 6. Suprafeţe reprezentative pentru proprietăţi vectoriale continue: *a* — sferă; *b* — elipsoid de rotaţie; *c* — elipsoid turtit cu trei axe de simetrie; *d* — balot.

mod continuu cu direcția, de aceea se numesc *proprietăți vectoriale continue*. Astfel sînt, de exemplu, dilatația termică, compresibilitatea, iuțeala de propagare a luminii, conductibilitatea calorică sau electrică, elasticitatea și altele.

La alte proprietăți vectoriale suprafața reprezentativă se deosebește foarte mult de forma sferică. Această suprafață este caracterizată prin prezența de



(a)



(b)

Fig. 7. Suprafețe reprezentative pentru proprietăți vectoriale discontinue:
a — suprafața de viteză de dizolvare a unui cristal de cupru în acid acetic; *b* — secțiune prin suprafața de viteză de creștere a sării gemă.

minime și maxime foarte accentuate, în jurul cărora variațiile vectorului proprietății respective sînt foarte repezi, chiar discontinue. Așa sînt, de exemplu, suprafața de viteză de dizolvare, respectiv suprafața de viteză de creștere la cristale (fig. 7, *a*, *b*).

Aceste proprietăți care variază în mod discontinuu cu direcția se numesc *proprietăți vectoriale discontinue*.

Anizotropia discontinuă se manifestă la cristale prin existența de direcții, de plane și drepte pentru care proprietățile vectoriale discontinue au valori foarte diferite de cele din direcții imediat vecine.

Exemple de astfel de plane și drepte sînt *fețele* și *muchiile* care se formează în jurul unui cristal în timpul creșterii lui dintr-o soluție. Unei fețe de cristal îi corespunde o viteză de creștere minimă, pe cînd muchiile corespund la maxime. Consecința acestei variații discontinue în viteza de creștere a unui cristal este deci *forma poliedrică* a cristalelor. Figura 7, *b* arată o secțiune într-o suprafață care reprezintă variația vitezei de creștere la sarea gemă.

Tot în această categorie intră planele după care se sparg unele cristale, și care se numesc *plane de clivaj*. În direcția perpendiculară pe aceste plane, coeziunea prezintă minime, ceea ce explică ușurința cu care clivează cristalul după aceste plane. În direcțiile imediat vecine, valoarea coeziunii este foarte diferită și cristalul nu clivează după plane perpendiculare pe aceste direcții. Așa, de exemplu, dacă se lovește un cristal de sare, el se desface în bucăți după fețele de cub. Fluorina clivează după fețele de octaedru, adică perpendicular pe diagonala cubului, iar calcitul clivează după 3 direcții de plane care fac între ele un unghi de 105°5′.

Scanned with OKEN Scanner

Pînă acum se cunosc următoarele cinci proprietăţi vectoriale discontinue: viteza de creştere (respectiv de dizolvare) a cristalelor, proprietatea cristalelor de a macla, clivajul, translaţiile şi difracţia radiaţiilor X prin cristale.

Toate aceste proprietăţi ne ajută să deosebim materia cristalină de materia amorfă. Într-adevăr, *anizotropia discontinuă se manifestă numai la corpurile cristalizate*, şi anume la toate corpurile cristalizate, chiar şi la acelea care sînt izotrope pentru unele proprietăţi vectoriale continue. Acesta este un caracter esenţial al materiei cristalizate prin care ea se deosebeşte net de materia amorfă, la care anizotropia discontinuă lipseşte cu desăvîrşire. Numai cristalele, nu şi materia amorfă, prezintă forme geometrice cu feţe şi muchii şi numai ele au proprietatea de a macla, de a cliva, de a prezenta translaţii şi de a difracta razele X.

Definiţia materiei cristaline. Ţinînd seamă de aceste proprietăţi, se poate defini materia cristalină în felul următor:

Substanţele cristaline sînt corpuri omogene, anizotrope din punctul de vedere al proprietăţilor vectoriale discontinue, în special din punctul de vedere al vitezei de creştere, care determină forma lor.

Din cele de mai sus rezultă că una din caracteristicile cristalelor este proprietatea de a fi limitate de feţe plane şi de a avea o formă poliedrică. Aceasta nu înseamnă că un cristal va trebui să aibă totdeauna o formă poliedrică*. Se numeşte cristal chiar numai un fragment din acest poliedru, sau orice masă cristalină omogenă, neregulată, lipsită de feţe plane. Această lipsă de feţe plane poate fi datorită faptului că cristalul respectiv a fost împiedicat în creşterea sa de alte cristale, astfel că a trebuit să ocupe spaţiul gol, de formă oarecare, în care a putut să crească (de exemplu, un cristal de cuarţ dintr-un granit).

Deosebirea între materia cristalizată şi materia amorfă se sprijină în ultimă analiză pe structura internă, diferită, a acestor materii. Această deosebire *poate fi înţeleasă în mod intuitiv dacă se urmăresc transformările pe care le suferă materia la temperatura de topire*, adică la temperatura de trecere a unei substanţe din starea solidă în starea lichidă sau invers. Aceste transformări sînt continue în cazul substanţelor amorfe şi discontinue în cazul substanţelor cristalizate.

Se ia, de exemplu, sticla, care la temperatura ordinară este un corp amorf şi solid. Dacă este încălzită treptat, sticla se înmoaie, trece într-o stare de pastă vîscoasă şi se subţiază pe măsură ce se ridică temperatura, pînă ce devine complet lichidă. Dacă se răceşte acest lichid, se observă aceleaşi tranziţii în sens invers, pînă la solidificarea completă. În timpul acestor transformări nu se observă nici un fel de limită care ar putea marca o schimbare de structură sau o temperatură de topire sau de solidificare. Lucrul este explicabil, deoarece atît în stare solidă cît şi în stare lichidă corpurile amorfe prezintă aceeaşi structură neordonată a materiei. De aceea la corpurile amorfe trecerea din starea solidă la starea lichidă este un fenomen continuu.

---

* Dacă se taie o formă poliedrică din sticlă, aceasta rămîne tot **sticlă**, iar dacă se taie dintr-un cuarţ o sferă, aceasta va fi tot o substanţă cristalină, cu toată **forma** sferică ce i s-a dat şi deşi nu are feţe plane.

Scanned with OKEN Scanner

Un alt exemplu, de data aceasta cu un corp cristalizat: clorura de sodiu, care la temperatura ordinară este solidă și cristalizată. Încălzind sarea de bucătărie la T de 776°C, la presiunea atmosferică sarea se topește adică trece în stare lichidă, care este o stare amorfă. Invers, dacă răcim acest lichid la T de 776°C, încep să se formeze germeni foarte mici, care cresc treptat, se limitează cu fețe plane și iau forme cristaline: lichidul cristalizează. *Corpurile solide cu forme poliedrice care iau naștere prin cristalizare se numesc cristale.*

Aceste treceri de la cristalizat la lichid și invers, trecerea de la lichid la cristalizat — adică fenomenul cristalizării — sînt transformări discontinue.

Astfel de transformări se observă și la substanțele numite polimorfe, care au facultatea de a se prezenta în diferite faze cristalizate caracterizate prin proprietăți diferite. Prin schimbarea condițiilor de temperatură și presiune, aceste faze cristalizate se pot transforma brusc una într-alta, la o temperatură și presiune date, avînd una față de alta limite definite. Aceasta este tot o transformare discontinuă. Așa este, de exemplu, transformarea cristalelor de sulf la 95°C sub presiune atmosferică. Sub 95°C, cristalele de sulf se prezintă în forme cu simetrie rombică. Prin încălzire peste temperatura de 95°C, simetria sulfului devine monoclinică. Prin răcire sub 95°C, sulful redevine rombic.

Din exemplele de mai sus se vede clar că *trecerea de la starea solidă la starea lichidă este continuă numai în cazul corpurilor amorfe, pe cînd trecerea din starea cristalizată în starea amorfă și invers, sau trecerea de la un solid cristalizat la alt solid cristalizat este un fenomen discontinuu. Aceste discontinuități corespund la schimbări structurale.*

2. Definiția materiei cristaline pe baza structurii reticulare a cristalelor

S-a stabilit pînă acum o definiție a materiei cristaline bazată pe proprietățile vectoriale, fără a se face vreo ipoteză în ceea ce privește stuctura ei. Astăzi este însă dovedit că materia are o structură discontinuă, adică este formată din particule extrem de mici așezate unele față de altele la distanțe foarte apropiate, de ordinul de mărime 10^{-8} cm. La cristale, în special la substanțele anorganice, particulele acestea sînt formate din atomi sau ioni, cum rezultă din cercetările ce s-au făcut cu ajutorul radiațiilor X asupra cristalelor. Cristalele substanțelor organice sînt formate de regulă din grupări de atomi.

Din compararea proprietăților materiei cristaline și ale materiei amorfe s-a ajuns la convingerea că deosebirea între cele două stări ale materiei omogene este de ordin structural intern. Într-adevăr, studiile făcute asupra structurii interne a cristalelor cît și a corpurilor amorfe au dovedit că omogenitatea materiei cristaline se deosebește de aceea a materiei amorfe, prin modul diferit de așezare în spațiu a punctelor cu proprietăți identice care constituie materia omogenă.

Fie două puncte dintr-o materie omogenă care trebuie să fie identice, adică să aibă aceleași proprietăți, între altele și pe aceea ca materia să fie distribuită în jurul lor în același fel. Distribuirea materiei în jurul acestor puncte se poate face în două feluri: ordonat și dezordonat.

Scanned with OKEN Scanner

Omogenitatea statistică şi structura corpurilor amorfe. Aşezarea particulelor constitutive ale materiei în jurul punctelor identice poate fi, în detaliu, cu totul neregulată. Astfel, dacă se consideră două drepte paralele ce pornesc în aceeaşi direcţie dintr-un punct A şi dintr-un punct B, aceste drepte nu vor întîlni în drumul lor exact acelaşi număr de particule, iar particulele din jurul acestor drepte vor fi distribuite în mod cu totul neregulat. Distanţele între particule sînt însă aşa de mici, încît dacă s-ar face, cu mijloacele noastre, o numărătoare a particulelor întîlnite de cele două drepte pe o lungime dată, nu s-ar putea obţine decît valori medii, care se referă la lungimi de milioane de ori mai mari decît distanţa dintre particule. Pe aceste lungimi însă poziţia particulelor a variat, din cauza dezordinii, de nenumărate ori, încît se poate considera aranjamentul lor ca fiind, în medie, acelaşi nu numai în direcţiile paralele, ci în toate direcţiile din jurul punctelor A şi B (fig. 8). Această omogenitate rezultată din distribuţia haotică a particulelor se numeşte *omogenitate statistică*. Ea se întîlneşte la corpuri amorfe solide, lichide sau gazoase. Rezultatul acestui aranjament confuz este că proprietăţile materiei amorfe vor fi aceleaşi în toate direcţiile, de aceea materia amorfă este izotropă; avem de-a face cu o *izotropie statistică*.

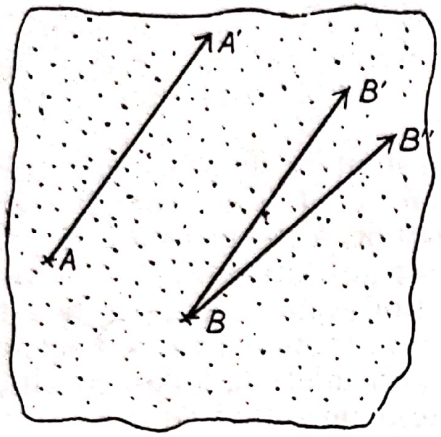


Fig. 8. Izotropie statistică (corpuri amorfe).

Omogenitatea reală şi structura reticulară a cristalelor. Al doilea fel de aşezare a materiei în jurul punctelor identice este riguros ordonat, după anumite norme chiar în cele mai mici detalii, încît omogenitatea materiei să fie geometricește reală. Să vedem care este structura materiei în ipoteza aceasta.

Fie un punct oarecare A, din infinitatea de puncte identice care constituie materia omogenă. Pentru ca omogenitatea materiei să fie reală, trebuie ca materia să fie distribuită în mod identic în jurul tuturor punctelor identice cu A. Distanţa dintre aceste puncte este extrem de mică, încît nu le putem despărţi prin mijloace fizice. Punctele acestea le numim *puncte analoge* (sau omologe) ale punctului A.

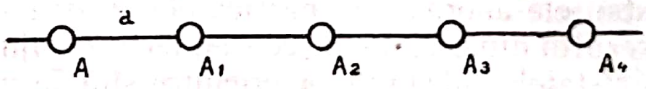


Fig. 9. Şir reticular: a — parametrul şirului.

Fie A_1 un astfel de punct din apropierea imediată a lui A, aşezat în dreapta lui şi ales în aşa fel încît între ele să nu mai existe un alt punct analog (fig. 9). A_1 fiind identic cu A, înseamnă că dispoziţia materiei în jurul lui A_1 va trebui să fie aceeaşi ca în jurul lui A. Deci pe prelungirea dreptei care uneşte A cu A_1 se va găsi un punct A_2 situat lîngă A_1 în acelaşi fel ca A_1 faţă de A, adică la dreapta lui şi la o distanţă $A_1A_2 = AA_1$. Tot astfel, la dreapta lui A_2 se va găsi un punct A_3, la o distanţă $A_2A_3 = AA_1$. Această distanţă se înseamnă cu a. Raţionînd în acelaşi fel, se vor găsi o infinitate de

puncte analoge cu A pe prelungirea dreptei AA_1A_2, atît înspre dreapta cît și înspre stînga. Toate aceste puncte sînt așezate unele față de altele la distanțe egale cu a. Între ele nu mai pot exista alte puncte analoge, conform condiției puse la alegerea punctului A_1.

Dreapta AA_1A_2 este deci un șir de puncte analoge; ea se mai numește din motive care se vor înțelege imediat, *dreaptă reticulară* sau *șir reticular*. Distanța $AA_1 = a$ dintre punctele identice se numește *parametrul* sau *perioada șirului*.

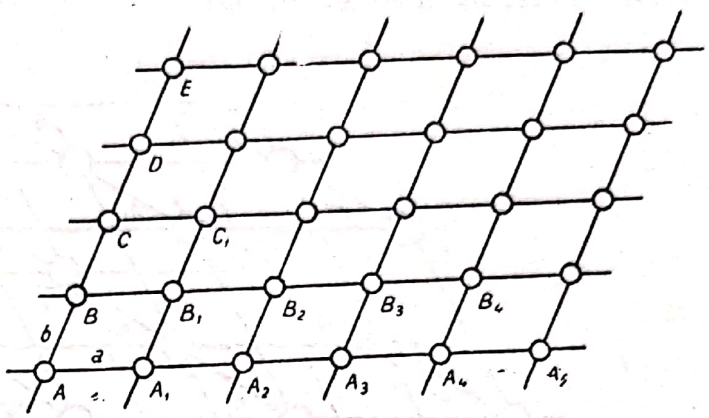


Fig. 10. Plan reticular:
a, *b* — parametrii rețelei plane.

Fie un alt punct analog cu A din imediata lui apropiere și care să nu fie așezat pe șirul $AA_1A_2...A_n$. Fie B acest punct situat la distanța b de A (fig. 10); între punctele A și B nu mai există alt punct identic. Pentru ca B să fie identic cu A, va trebui ca la dreapta lui B să existe un punct B_1, așezat la fel față de B ca și A_1 față de A, adică la distanța a, și în același timp acest punct B_1 va trebui să fie așezat față de A_1 ca B față de A, adică la distanța b. Procedînd în același fel ca pentru șirul $AA_1A_2...A_n$, se obține un nou șir de puncte analoge, paralel cu primul, șirul $BB_1B_2...B_n$, ale cărui puncte sînt așezate unele față de altele la distanța a, iar față de punctele corespunzătoare ale șirului $AA_1A_2...A_n$ la distanța b. Cele două șiruri sînt deci paralele și se suprapun printr-o translație în direcția AB, egală cu b.

Condiția pusă pentru existența punctului B conduce la apariția punctelor C, D... toate cu distanța b între ele, tot așa cum existența punctului B_1 cere apariția punctelor C_1, D_1... și așa mai departe. În acest fel se obține o infinitate de puncte identice cu A, așezate în plan ca nodurile unei rețele formate din paralelograme egale și avînd laturile egale cu parametrii a și b. Toate aceste puncte analoge constituie o *rețea plană* sau un *plan reticular*. La același rezultat se ajunge și prin deplasarea șirului $BB_1B_2...B_n$ paralel cu sine însuși în direcția AB, la distanța b. Într-un plan reticular fiecare punct este înconjurat de celelalte puncte analoge în mod identic. Aceste puncte se mai numesc și *nodurile rețelei*, iar ochiurile rețelei, care au, în general, forma de paralelogram, se numesc *paralelograme primitive**. Un astfel de paralelogram primitiv este AA_1BB_1, iar laturile lui sînt *parametrii rețelei* plane a și b.

Într-un plan reticular există o infinitate de șiruri paralele cu șirul $AA_1A_2...A_n$ și o infinitate de șiruri paralele cu șirul $ABCD$. Parametrii șirurilor paralele sînt egali.

* Aceste paralelograme nu mai conțin nici un alt punct analog, afară de cele situate în vîrfurile lor (conform premisei).

Fie un punct analog al lui A situat în afară de planul reticular AA_nBB_n, și anume A' (fig. 11); între A și A' nu mai există alt punct analog. Pe dreapta AA' se va găsi o infinitate de puncte analoge ce formează un nou șir de puncte situate la aceeași distanță $AA'=c$, care este perioada noului șir. În fiecare din aceste puncte se pot construi, prin procedeul de mai sus,

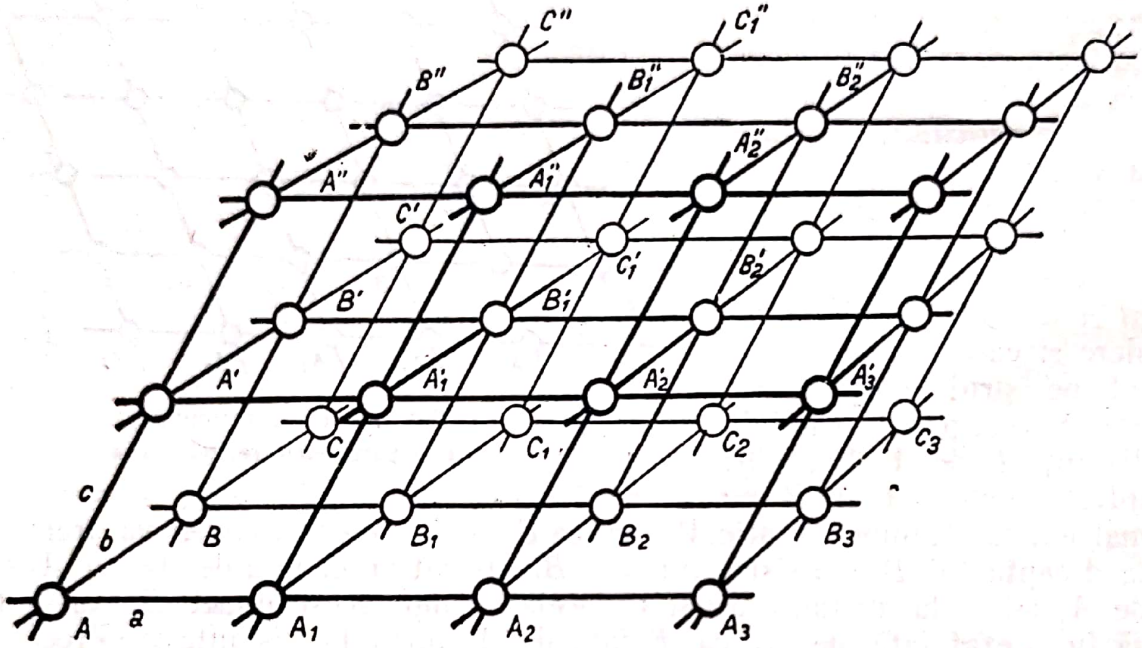


Fig. 11. Rețea tridimensională:
a, b, c — parametrii rețelei (grupul de translație).

cîte un plan reticular identic cu planul AA_nBB_n și depărtat de acesta la distanța c, care poate fi egală sau diferită de parametrii a și b. Se pot obține aceste plane reticulare și prin deplasarea planului $AA_n\,BB_n$ paralel cu sine însuși, de-a lungul dreptei AA', la distanțe egale cu c, pînă la întîlnirea tuturor punctelor analoge de pe această dreaptă. Este ușor de văzut că din fiecare nod al rețelei plane AA_nBB_n pornește cîte un șir reticular paralel cu AA' și avînd perioada egală cu c. Există deci o infinitate de plane reticulare paralele cu primul plan și o infinitate de șiruri de puncte analoge paralele cu AA'.

În felul acesta se obține un sistem de puncte în spațiu care cuprinde toate punctele analoge lui A în jurul cărora materia este așezată în mod riguros identic. Acest sistem de puncte în spațiu constituie o *rețea spațială* o *rețea tridimensională* sau, pe scurt, o *rețea* (fig. 11). Rețeaua aceasta este constituită din paralelipipede elementare egale. Paralelipipedul care are parametrii a, b, c se numește *paralelipipedul primitiv* sau *celula*, iar parametrii a, b, c se numesc *parametrii primitivi ai rețelei*. În interiorul acestui paralelipiped — conform condiției puse la alegerea punctelor analoge imediat vecine — nu se mai află nici un alt punct analog. Repetînd la infinit acest paralelipiped, prin translații egale cu a, b, c în direcțiile a trei muchii convergente, se poate construi întreaga rețea. Grupul celor trei parametri a, b, c se mai numește de aceea și *grupul de translație*. *Rețeaua spațială astfel construită con-*

stituie de fapt o figură infinită, deschisă, în opoziție cu poliedrul cristalin, figură geometrică finită, închisă.

Orice punct din interiorul celulei este diferit de A. Dacă se ia un punct M din interiorul celulei, atunci, pe baza condiției de omogenitate reală, va trebui să existe cîte un punct analog lui M în fiecare celulă a rețelei (fig. 12). Aceste puncte M vor forma o nouă rețea, care este la fel cu rețeaua punctelor analoge lui A, fiind numai deplasată paralel față de aceasta, într-o anumită direcție.

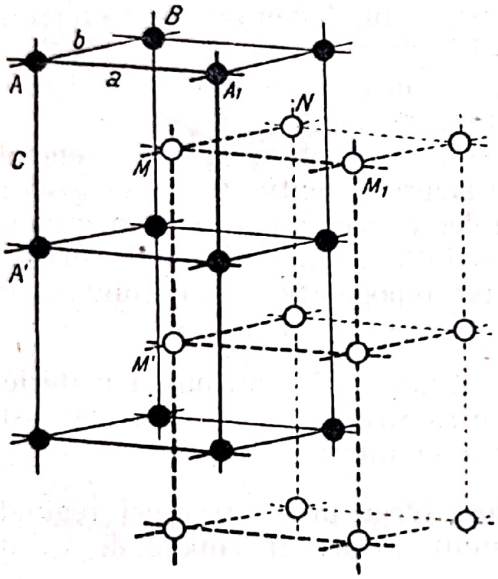


Fig. 12. Rețele întrepătrunse.

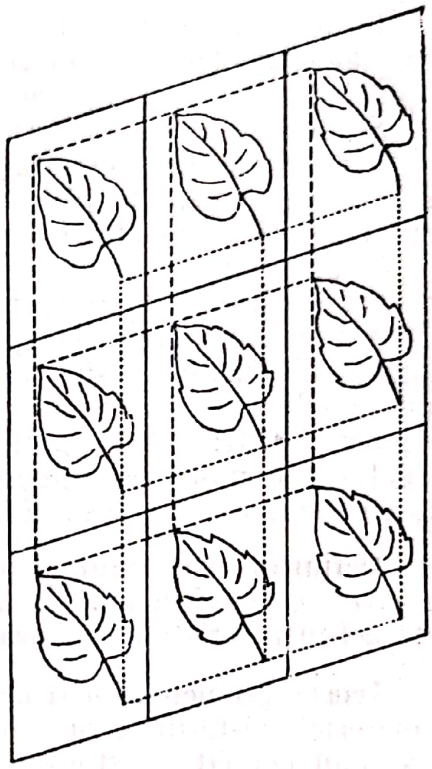


Fig. 13. Tapet cu motiv (o frunză ce se repetă periodic).

Toate punctele care sînt cuprinse în celulă sînt diferite între ele și diferite de punctul A. Fiecare din aceste puncte își au analogul lor în celelalte celule, fiecare din ele fac parte dintr-o nouă rețea tridimensională; vor exista deci o serie infinită de rețele ce se pătrund, identice ca formă și conținut și cu parametrii respectivi identici, adică:

$$a = AA_1 = MM_1 = XX_1 \ldots$$
$$b = AB = MN = XY \ldots$$
$$c = AA' = MM' = XX' \text{ etc.}$$

Toate punctele analoge ale fiecărei rețele se obțin prin translații egale în mărime și direcție cu cei trei parametri primitivi.

Putem înțelege și mai bine cele arătate, dacă ne referim la un tapet care este format dintr-o figură (sau un motiv) oarecare ce se repetă de nenumărate ori în mod identic.

Fie această figură, de exemplu, o frunză. Dacă se unesc punctele corespunzătoare (analoge) ale tuturor frunzelor de pe tapet, se va observa că ele sînt dispuse ca nodurile unei rețele de paralelograme (fig. 13). De exemplu,

vîrful frunzei, baza peţiolului ei sau alte puncte. Pentru fiecare punct al frunzei există o reţea identică cu toate celelalte reţele. Imprimînd unui motiv (sau unei figuri) o mişcare de translaţie de-a lungul laturilor unui paralelogram al reţelei, mişcare egală cu parametrul respectiv, se obţin succesiv toate figurile reţelei plane. Această reţea nu există pe tapet, ci se poate imagina pentru a preciza modul de repetare a motivului.

La fel şi la cristale. La acestea, celula este figura sau motivul constituit din puncte neidentice, sau volumul cel mai mic de materie neomogenă, prin a cărui repetare infinită iau naştere cristalele omogene.

Se deosebesc deci la cristale:

a. *reţeaua*, caracterizată prin forma şi mărimea celulei sau perioadei, sau, cum se mai spune, grupa celor trei translaţii fundamentale (caracterizată prin cei trei parametri primitivi şi direcţiile lor);

b. *conţinutul celulei* sau *motivul*, adică repartiţia punctelor neidentice în paralelipipedul elementar, care se repetă periodic.

Aşadar, în ipoteza omogenităţii reale, adică în ipoteza că toate punctele analoge ale materiei sînt aşezate în mod riguros identic în jurul fiecărui punct analog, structura materiei nu poate fi decît aceea a unui sistem ordonat de puncte, distribuite în spaţiu ca nodurile unei reţele tridimensionale. Această structură se numeşte *structură periodică*, iar omogenitatea corespunzătoare ei, *omogenitate periodică*. Ea caracterizează materia cristalină.

Definiţia cristalului. Ţinînd seama de structura discontinuă a materiei, se poate defini cristalul ca *un corp omogen cu structură reticulară*. Aceasta este definiţia cristalului bazată pe structura sa internă.

Teoria geometrică a structurii cristalelor. Ideea unei structuri regulate a materiei cristaline a apărut încă mai demult, la primii oameni de ştiinţă care s-au ocupat cu studiul cristalelor.

Fizicianul olandez *Chr. Huyghens* (1690) a explicat proprietăţile optice observate la calcit printr-un aranjament ordonat de particule elipsoidale care constituie cristalul (fig. 14).

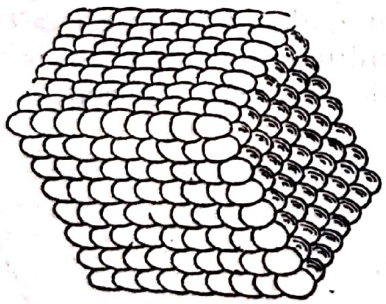


Fig. 14. Structura cristalelor de calcit după *Chr. Huyghens.*

De asemenea, *M. V. Lomonosov* îşi explica formele regulate ale cristalelor de sare şi de salpetru prin aşezarea compactă şi ordonată a unor particule sferice care ar constitui cristalele.

Spre deosebire de aceştia, *R. I. Haüy* (1781), prin observarea proprietăţii mineralelor cristalizate de a cliva, a ajuns la concluzia că prin clivaj cristalele se pot divide în părţi din ce în ce mai mici, iar ultima particulă indivizibilă ce s-ar obţine ar avea o formă paralelipipedică, pe care a numit-o *moleculă integrantă*.

După Haüy, romboedrul de calcit ar fi constituit din molecule integrante de formă romboedrică, iar galena, care are formă cubică şi clivează în cuburi mici, ar fi formată din molecule integrante de formă cubică clădite una lîngă alta (fig. 15). Diferitele forme ale cristalelor, Haüy le deducea dintr-o formă primitivă, asemenea formei mole-

culei integrante respective, prin „decrescență", adică prin scoaterea unor șiruri sau strate de molecule integrante, de-a lungul unor muchii sau de pe colțuri. În felul acesta, dodecaedrul romboidal se poate deduce din cubul primitiv prin decrescența unor șiruri de molecule de-a lungul muchiilor de cub (fig. 16). În ipoteza lui Haüy, cristalele apar ca fiind continue, fără

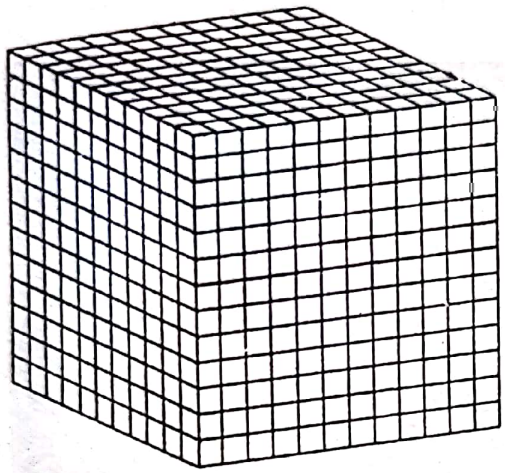


Fig. 15. Structura unui cristal cubic din molecule integrante în formă de cuburi mici.

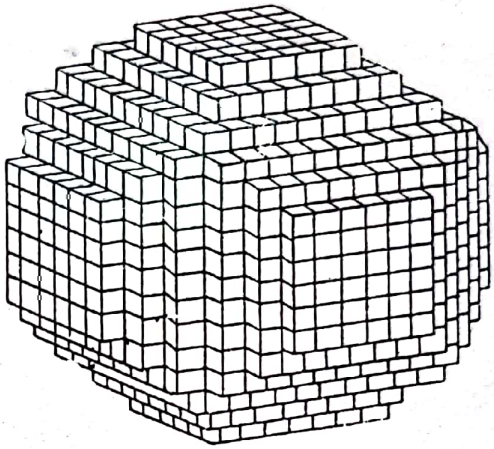


Fig. 16. Deducerea formei dodecaedrului romboidal prin decrescența unor șiruri de molecule integrante pe muchiile cubului primitiv.

spații intermoleculare. Dacă însă se închipuie în locul moleculelor integrante ale lui Haüy niște sfere sau, mai bine, centrele lor de gravitate, se ajunge la o construcție de puncte în spațiu care nu este alta decît rețeaua tridimensională a cristalelor.

Clivajul și stratificarea mediului cristalin. Observînd clivajul la mineralele care clivează cu ușurință, se ajunge la concluzia că *mediul cristalin este stratificat* după anumite direcții în spațiu.

Așa, de exemplu: *mica* se desface cu cea mai mare ușurință în foițe extrem de subțiri, încît ea este formată, de fapt, dintr-un pachet de foițe a căror grosime abia ajunge la a milioana parte dintr-un milimetru, cum au dovedit-o studiile făcute cu ajutorul radiațiilor X; *sarea gemă* clivează în formă de cuburi, adică se desface după trei direcții de plane paralele cu fețele unui cub. Aceste cuburi sînt foarte fragile și se sparg în cuburi din ce în ce mai mici. Dimensiunea cubului celui mai mic, a cubului-moleculă integrantă, este cuprinsă între 1/4 și 1/3 din milioana parte dintr-un milimetru, cum reiese din studiile făcute cu ajutorul radiațiilor X. Imaginînd în locul acestor cuburi integrante cîte o celulă cu colțurile ocupate de puncte analoge, se obține un edificiu reticular. Sarea gemă este deci un mediu cristalin cu stratificație triplă, după cele trei direcții de clivaj, căreia îi corespunde o rețea cu trei sisteme de plane reticulare rectangulare.

Alte minerale care au alte plane de clivaj vor avea deci o stratificație diferită, căreia îi corespunde, în general, o rețea diferită. Așa, de exemplu: *calcitul*, care clivează în formă de romboedri, adică după trei direcții înclinate ce fac unghiuri de 105°5′ între ele, va fi format dintr-o rețea de romboedri; *fluorina* clivează după fețele de octaedru, adică perpendicular pe

diagonala cubului, și este stratificată după patru direcții de plane; *blenda* clivează după șase direcții paralele cu cele șase plane diagonale ale cubului; ea este stratificată după șase direcții; *gipsul* clivează după trei plane (fig. 17) etc.

Mineralele care nu prezintă clivaj sînt și ele stratificate după diferite direcții de plane, deoarece creșterea lor — depunerea materiei cristaline —

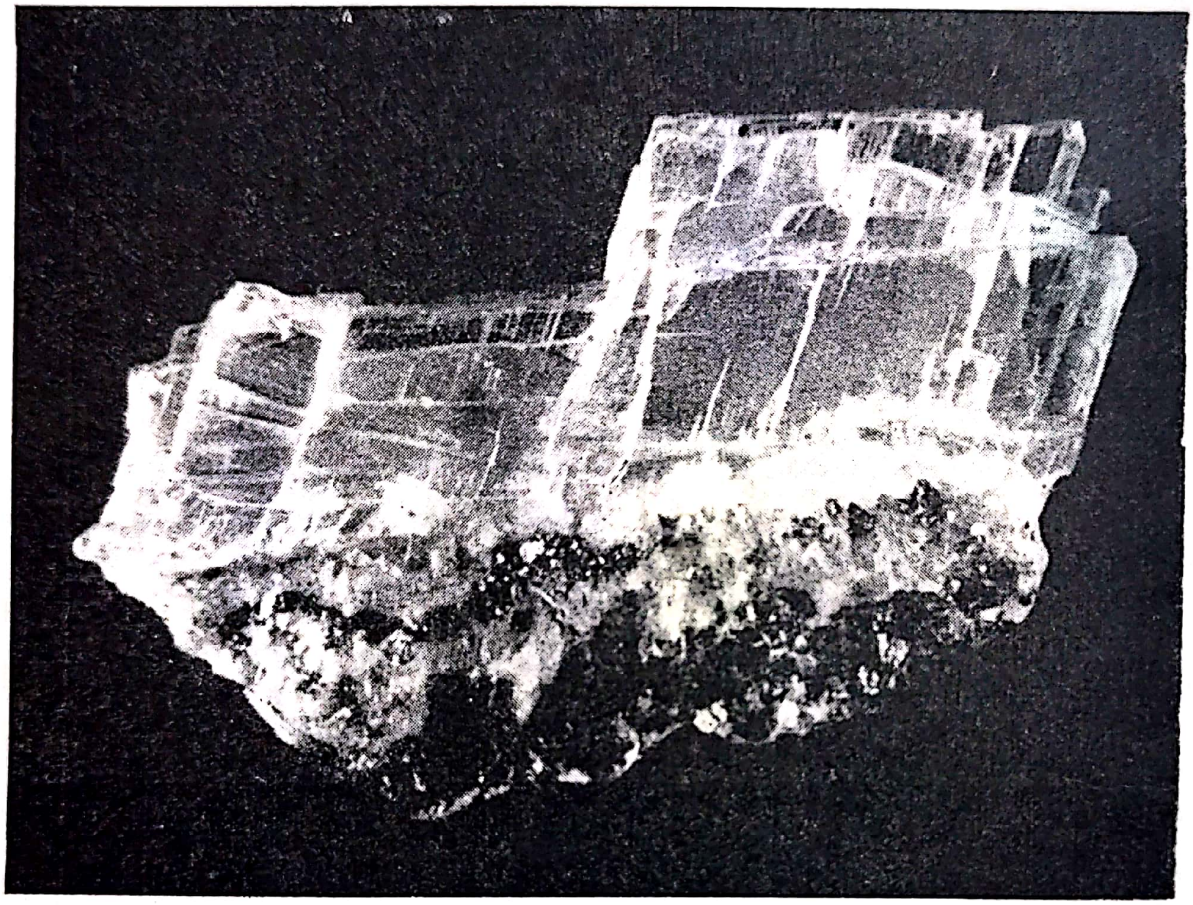


Fig. 17. Plane de clivaj într-un cristal de gips (Baia-Sprie, regiunea Maramureș).

se face paralel cu fețele de cristal, care corespund unor anumite sisteme de plane reticulare. Această stratificație poate fi observată cu ochii liberi la unele cristale de cuarț, de calcit, de baritină etc. și este scoasă în evidență prin depunerea de substanțe străine, în timpul creșterii, pe fețele cristalului. Tot astfel, unele minerale prezintă structuri zonare datorite unei succesiuni de învelișuri de compoziție diferită, cum este cazul plagioclazilor și al altor minerale izomorfe* (fig. 18).

Din cele de mai sus reiese că se poate deduce structura periodică a cristalelor atît pe cale teoretică, prin deducții geometrice, cît și pe cale de observație, din clivaje și din structuri de creștere. De asemenea, prin studiul

* Se spune despre mineralele care cristalizează în aceleași forme cristalografice.

fenomenului difracției radiațiilor X prin cristale, *M.v. Laue a reușit să dovedească și pe cale experimentală existența reală a structurii periodice (reticulare) a cristalelor.*

Consecințele structurii periodice a materiei cristaline. Analizînd mai de aproape rețelele tridimensionale, se constată că ele au cîteva particularități importante:

1) S-a construit rețeaua plană cu ajutorul a două sisteme de drepte paralele la intersecția cărora se află nodurile rețelei. Astfel, planul AA_1BB_1 a fost construit cu ajutorul sistemului de drepte paralele cu $AA_1A_2...A_n$, avînd parametrul a și cu ajutorul sistemului de drepte paralele cu $ABCD$, avînd parametrul b. Paralelogramele AA_1BB_1 sau BB_1CC_1, care nu conțin nici un alt punct analog afară de punctele din vîrfuri, sînt *paralelograme primitive*. Cele două drepte AA_1A_2 și $ABCD$, care limitează aceste paralelograme, se numesc *drepte conjugate*. Tot astfel sînt perechile de drepte AA_1 cu AB_1 și AC_1E_2 cu $ABCDE$, deoarece paralelogramele pe care le determină sînt și ele primitive. Într-un plan reticular se găsesc deci mai multe sisteme de drepte conjugate, caracterizate fiecare prin cîte o pereche de parametri, diferiți de parametrii celorlalte șiruri (fig. 19, *a*).

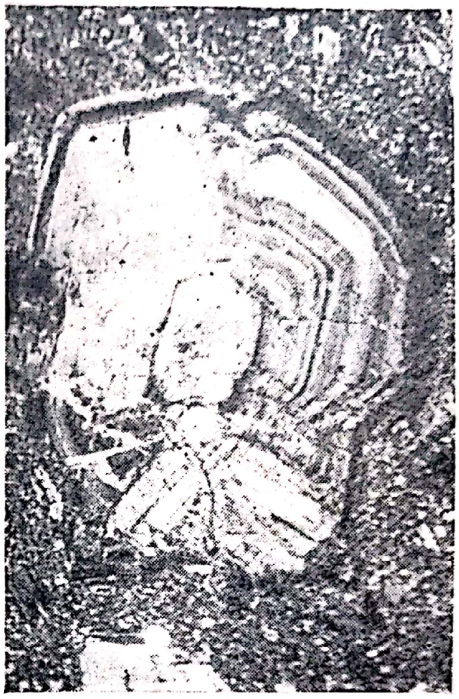


Fig. 18. Structura zonară la plagioclaz (andezit, Rusca-Montană, regiunea Banat; nicoli + ,50 ×).

Nodurile rețelei plane mai pot fi unite și în alt fel. Așa, de exemplu: perechea de drepte AA_1A_2 și AC_1E_2 determină și ea un ochi de formă paralelogramă $AA_1C_1C_2$; acest paralelogram însă nu mai este primitiv, ci este un ochi multiplu al celui mai mic ochi al rețelei plane, deoarece în interiorul lui se află un punct analog B_1 (fig. 19, *b*). Dreptele AA_1A_2 și AC_1E_2 nu mai sînt conjugate. Prin urmare, *într-o rețea plană numai anumite perechi de drepte sînt și conjugate, determinînd paralelograme primitive.*

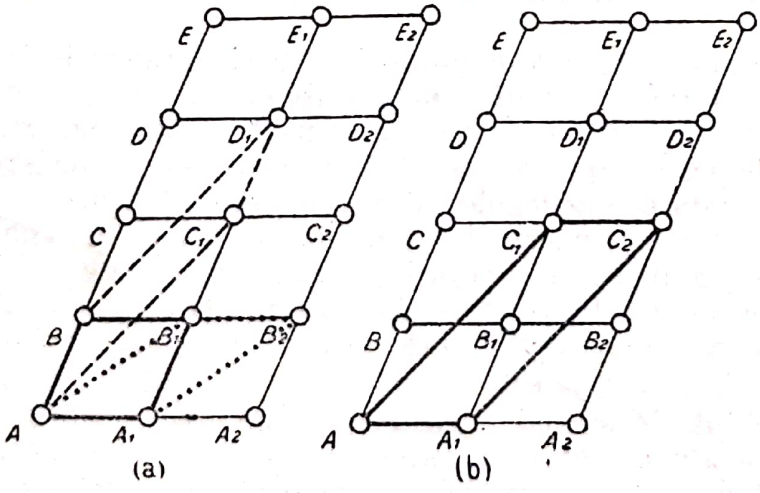


Fig. 19. Ochiurile rețelei plane:
a — paralelograme primitive; *b* — ochi multiplu.

2) *Parametrii șirurilor reticulare sînt egali în șiruri paralele, dar sînt diferiți în șiruri neparalele.*

Parametrii variază deci cu direcția, și anume variază în mod discontinuu. Astfel, în șirul AA_1A_2 mărimea parametrului este egală cu a, în șirul $ABCD$ mărimea parametrului este b, care poate fi egal, dar poate fi și diferit de a. Între aceste două direcții există însă o infinitate de direcții cu parametri diferiți. Astfel, șirul $AB_1C_2D_3$ cu parametrul AB_1, sau

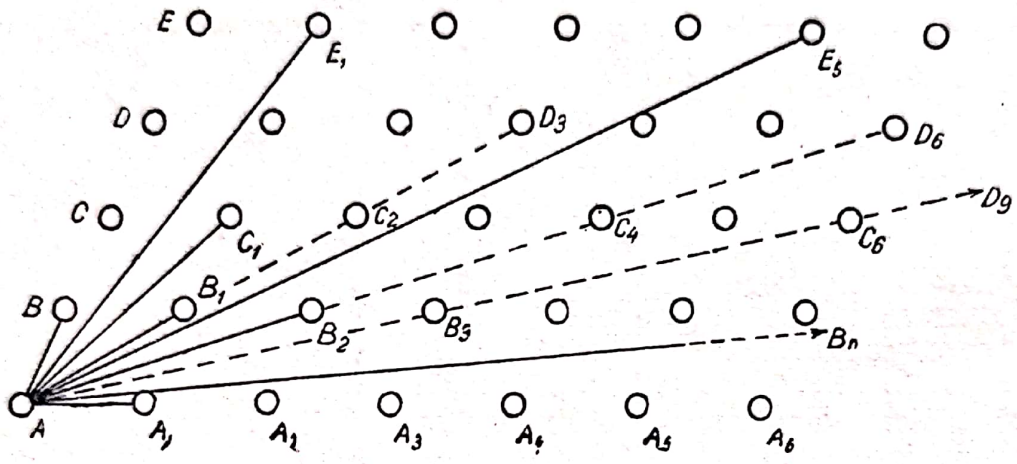


Fig. 20. Parametrii șirurilor reticulare dintr-o rețea sînt o funcție discontinuă a direcției.

șirul $AB_2C_4D_6$ cu parametrul AB_2, sau șirul $AB_3C_6D_9$ cu parametrul AB_3 ș.a.m.d. E ușor de observat că direcția imediat vecină cu unul din aceste șiruri va avea un parametru nemăsurat de mare; așa, de exemplu, direcția imediat vecină cu $AA_1A_2...A_n$ va avea parametrul AB_n. Tot astfel și direcțiile imediat vecine ale șirurilor enumerate mai sus (fig. 20).

Cu alte cuvinte, parametrul este cu atît mai mare cu cît unghiul direcției considerate cu unul din șirurile reticulare mai des populate cu puncte identice este mai mic.

Parametrul șirurilor reticulare ale unei rețele este deci o funcție discontinuă a direcției.

3) În aceeași rețea, forma paralelogramului primitiv și parametrii lui pot să varieze, în schimb *suprafața ochiului rămîne constantă, oricare i-ar fi forma.* Aceasta este ușor de înțeles, dacă luăm în considerare o suprafață mai întinsă a planului reticular cuprinzînd un foarte mare număr de noduri pentru a putea neglija suprafața ochiurilor deschise la margine. Oricum s-ar uni nodurile acestui plan reticular, numărul lor rămîne constant, și cum patru noduri determină un paralelogram primitiv, rezultă că oricare ar fi forma acestor paralelograme, numărul lor este același, adică egal cu numărul nodurilor; deci și suprafața lor este constantă, oricare le-ar fi forma. Aceasta se numește *suprafață reticulară a planului.*

4) Cu cît suprafața ochiului este mai mică, cu atît numărul nodurilor pe unitatea de suprafață, adică *densitatea reticulară a planului*, este mai mare.

O rețea plană fiind determinată prin trei noduri oarecare, rezultă că într-o rețea tridimensională pot exista o infinitate de plane neparalele în care distribuția punctelor analoge variază de la plan la plan, deci și parametrii

șirurilor conjugate, respectiv suprafețele ochiurilor, vor fi variabile. De aici se deduce că *fiecare direcție de plan reticular este determinată printr-o anumită densitate reticulară*, care variază foarte mult după direcția de plan considerată. Se înțelege că în planele cu densitatea reticulară mare, nodurile rețelei fiind mai apropiate, coeziunea planului este mai mare și, invers, în planele cu densitate reticulară mică, nodurile sînt mai depărtate între ele, astfel că și coeziunea planului este mică.

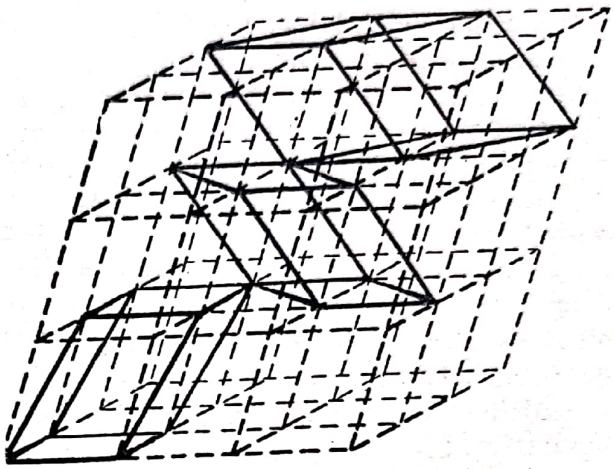


Fig. 21. Volumul celulei unei rețele este constant, oricare ar fi forma celulei.

5) Într-o rețea tridimensională poate fi dedusă o infinitate de șiruri reticulare și o infinitate de plane reticulare, reunite în sisteme de plane paralele. Trei sisteme de plane împart rețeaua tridimensională în paralelipipede elementare egale. Trei sisteme de șiruri reticulare conjugate determină paralelipipedul primitiv, celula primitivă sau celula rețelei spațiale. Nodurile unei rețele tridimensionale pot fi unite între ele în diferite feluri, astfel că forma celulei poate fi variabilă (fig. 21). *Volumul celulei* însă, pentru motivele expuse mai sus relativ la suprafața ochiului reticular, *rămîne constant*, deoarece numărul nodurilor într-un spațiu dat este și el constant.

6) Cum volumul paralelipipedului este egal cu aria bazei înmulțită cu înălțimea, rezultă că *densitatea reticulară a unui plan este proporțională cu echidistanța sistemului de plane paralele din care face parte*. Cu alte cuvinte, dacă avem două sisteme neparalele de plane reticulare, în sistemul de plane cu densitatea reticulară mare și distanța între plane este mai mare, pe cînd în sistemul de plane cu densitate reticulară mică, distanța între plane este mai mică.

În felul acesta ne putem explica foarte ușor clivajul cristalelor. Într-adevăr, *cristalele clivează mai ușor după planele cu densitate reticulară mare*, din cauză că distanța între aceste plane este mai mare decît la planele cu densitate mică, astfel că primele se pot mai ușor separa, forța necesară pentru aceasta fiind mai mică decît în alte direcții de plane.

Tot astfel, *planele cu densitate reticulară mare, avînd o coeziune mare, sînt fețe posibile de cristal*, pe cînd planele cu densitate mică, deci cu coeziune slabă, nu vor putea forma fețe de cristal.

7) Cu ajutorul structurii reticulare sau periodice a cristalelor se poate explica cu ușurință *existența de fascicule de plane și drepte prin care se manifestă proprietățile vectoriale discontinue ce caracterizează materia cristalină*. Dreptele acestea sînt șirurile reticulare, iar planele corespund planelor reticulare. Urmarea imediată a acestui fapt este *forma poliedrică a cristalelor*. Ansamblul fețelor și muchiilor care constituie această formă corespunde unui fascicul de plane și drepte cu densitate reticulară mare.

Scanned with OKEN Scanner

B. Legile generale ale formei geometrice

1. Legea constanței unghiurilor

Forma cristalelor. Consecința imediată a structurii periodice a materiei cristaline este, așadar, forma cristalelor, care este una din proprietățile cele mai caracteristice ale materiei cristalizate și care a atras atenția cercetătorilor din primul moment. În cele ce urmează, se vor studia legile cristalografice, care sînt în legătură cu această formă exterioară a cristalelor.

Un cristal care s-a putut dezvolta liber adoptă în mod natural o *formă poliedrică* regulată. O formă poliedrică este din punct de vedere geometric un corp solid terminat prin *fețe plane* care se întretaie între ele după linii drepte, numite *muchii*; unghiurile solide rezultate din întretăierea a mai mult de două fețe se numesc *colțuri*. Fețele și muchiile au o importanță deosebită. Ele sînt elementele esențiale ale unei forme cristaline. Între fețele, muchiile și colțurile unui poliedru cristalin există următoarea relație (Euler, Descartes):

$$F + C = M + 2,$$

în care F este numărul fețelor, C al colțurilor și M al muchiilor. Așa, de exemplu, un octaedru are 8 fețe, 6 colțuri și 12 muchii, deci

$$8 + 6 = 12 + 2.$$

Forma geometrică a fețelor este foarte variată. Fețele unui cristal pot fi triunghiuri (echilaterale, isoscele și scalene), patrulatere (pătrate, dreptunghiuri, romburi, paralelograme, deltoide, trapeze), pentagoane, hexagoane, pe scurt, poligoane de orice formă.

De asemenea, mărimea și forma poliedrului cristalin nu sînt aceleași la toți indivizii cristalizați ai unui mineral, ci, din contra, pot fi foarte variate, datorită dezvoltării neegale pe care o au fețele atît în ce privește forma lor cît și în ceea ce privește mărimea lor. Într-adevăr, în natură aproape că nu întîlnim două cristale ale unei substanțe minerale care să fie cu totul identice în ceea ce privește mărimea cristalului sau forma și mărimea fețelor, chiar dacă cristalele ar proveni din aceeași geodă, deci din același loc, cu atît mai mult dacă provin din localități diferite.

Așa, de exemplu, cristalele de cuarț cunoscute sub numele de „cristal de stîncă“ * sînt formate dintr-o prismă de formă hexagonală, terminată la capete prin cîte o piramidă de formă tot hexagonală sau trigonală. Rareori însă poliedrul acesta cristalin va avea forma geometrică ideală. Dacă se așază o serie de cristale de cuarț în așa fel încît fețele echivalente să fie paralele între ele, se va observa că unele cristale sînt mai mari și altele mai mici, că unele fețe și muchii sînt mai dezvoltate în dauna altora, așa încît cristalele de cuarț pot prezenta o serie întreagă de forme diferite între ele (fig. 22). Se poate spune că fiecare cristal are trăsăturile lui individuale ce-l caracterizează.

* Numit și cristal de munte (*Bergkristall*, în limba germană; *горный хрусталь*, în limba rusă).

Variația aceasta se datorește condițiilor ce au domnit în timpul creșterii cristalului. Dacă cristalul s-a putut dezvolta liber în toate direcțiile ca, de exemplu, cristalele de zăpadă în aer sau cristalele de pirită în argile, atunci forma lui va fi regulată, fețele echivalente avînd cam aceeași distanță de la centru. Dacă însă cristalul a crescut pe un suport sau a fost împiedicat în alt

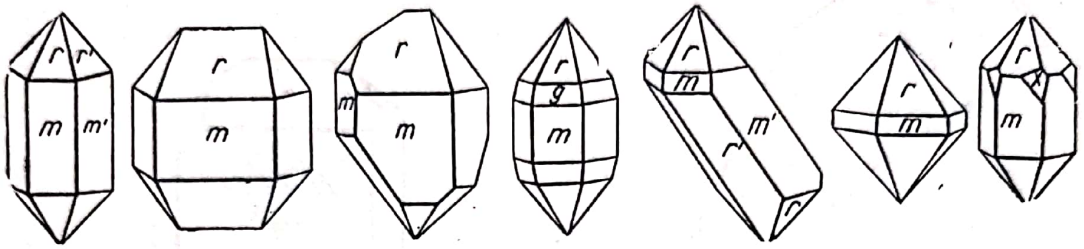


Fig. 22. Cristale de cuarț de diferite forme.

fel în creșterea sa, atunci el se poate dezvolta numai în direcțiile libere, iar fețele de același fel, care iau naștere, vor avea distanțe diferite de la centru și vor fi deci unele mai mari și altele mai mici. Așa sînt, de exemplu, cristalele ce s-au depus pe crăpături în interiorul scoarței globului. De asemenea, mărimea cristalului depinde de cantitatea disponibilă de substanță ce a cristalizat și de alți factori naturali. Exemple de felul acesta se găsesc la toate mineralele, ceea ce dovedește că *mărimea cristalului, pe de o parte, și forma și mărimea fețelor și muchiilor unui cristal, pe de alta, nu sînt caractere importante pentru specia minerală respectivă.*

Constanța unghiurilor. În toată această diversitate geometrică a cristalelor unui mineral există totuși o însușire a formei poliedrice care nu variază, anume unghiurile diedre corespondente ale formei. Într-adevăr, s-a observat încă de la începuturile științei mineralogice că *unghiurile pe care le fac între ele două fețe sau două muchii corespunzătoare la diferiți indivizi ai unei specii minerale sînt totdeauna egale.* Se măsoară, de exemplu, unghiurile diedre ale cristalelor de cuarț din figura 22. Se notează fețele de prismă cu *m* și fețele de piramidă cu *r* și se măsoară unghiurile diedre dintre diferitele fețe. Se va observa că fețele de prismă *mm'* fac între ele un unghi de 120°, de asemenea fețele de piramidă *rr'* fac între ele un unghi de 133°44′, iar unghiul diedru dintre o față de prismă *m* și o față de piramidă *r* este de 141°47′. Unghiurile acestea rămîn aceleași oricîte măsurători am face, pe un număr oricît de mare de cristale de cuarț și oricît s-ar depărta de forma ideală, cu condiția ca să comparăm între ele unghiuri corespunzătoare, adică unghiuri diedre între fețele echivalente ale diferitelor cristale așezate paralel unele cu altele.

Din cele de mai sus rezultă că în *complexul de forme ale unui cristal nu interesează atît poziția absolută a fețelor și nici mărimea cristalului, ci interesează numai înclinarea dintre fețe, adică poziția lor relativă.*

Aceasta nu este întîmplătoare, dacă avem în vedere că fiecare specie de mineral cristalizat, precum și fiecare modificație polimorfă a unei substanțe au o anumită structură reticulară care este aceeași la toți indivizii cristalizați ai acelei specii minerale sau acelei modificații polimorfe. În această structură,

feţele cristalului corespund la plane reticulare de densitate mare de atomi, iar muchiile la şiruri reticulare dense, care au o poziţie fixă în reţea, deci unghiurile dintre ele sînt constante, pentru aceeaşi substanţă şi în aceleaşi condiţii fizico-chimice (fig. 23).

Deoarece la cristalele naturale, din cauza condiţiilor de creştere, feţele identice

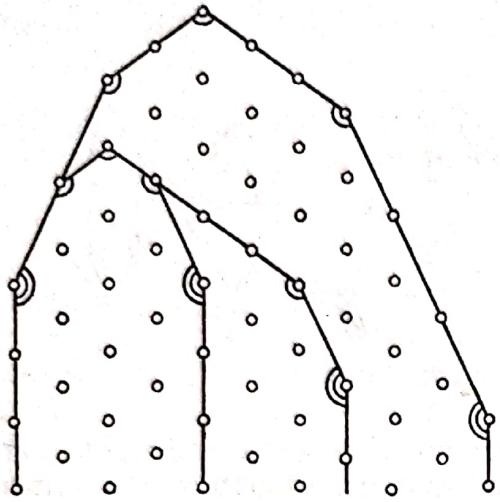


Fig. 23. Constanţa unghiurilor corespondente ale unui cristal determinată de structura sa reticulară.

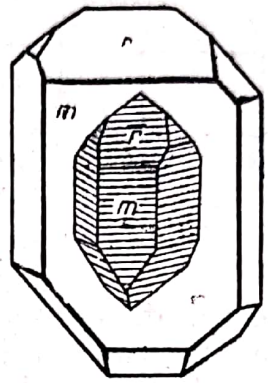


Fig. 24. Cuarţ:
cristal natural (*transparent*);
model ideal (*haşurat*).

se dezvoltă adesea cu totul diferit şi, după cum s-a văzut, nu importă poziţia absolută a feţelor, ci numai direcţia lor, se pot închipui toate feţele unui cristal natural deplasate paralel cu ele însele, pînă ce feţele de acelaşi fel vor avea aceeaşi distanţă faţă de centru. Se obţine astfel un *cristal ideal*, în felul modelelor de lemn sau de carton studiate în laborator. Aşa, de exemplu, cristalul haşurat din figura 24 este forma ideală a cristalului natural nehaşurat din aceeaşi figură. În studiile asupra formei cristaline, se va substitui cristalul natural, mai mult sau mai puţin perfect, prin forma lui ideală, pentru o mai uşoară înţelegere a problemelor.

Din cele de mai sus, rezultă că legea constanţei unghiurilor este consecinţa imediată şi cea mai uşor de recunoscut a anizotropiei vitezei de creştere şi, în ultimă analiză, a structurii reticulare. Ea nu se aplică numai la forma exterioară a cristalelor, ci se aplică şi la toate direcţiile de plane şi drepte care sînt puse în evidenţă de proprietăţile vectoriale discontinue — clivaje, macle, translaţii, difracţia radiaţiilor X — ce corespund la plane şi drepte reticulare şi sînt, de obicei, paralele cu feţele şi muchiile formei exterioare.

Cel dintîi care a găsit legea constanţei unghiurilor a fost danezul Nikolaus Steno (1669), care a măsurat numeroase cristale de cuarţ şi de hematit. M. V. Lomonosov (1749) a fost primul care a stabilit legătura dintre constanţa unghiurilor între feţele corespunzătoare ale unui cristal şi structura internă determinată de o aşezare regulată a corpusculelor constitutive ale cristalului. Mai tîrziu, Romé de l'Isle (1783) a verificat legea, măsurînd cu goniometrul de aplicaţie un foarte mare număr de unghiuri diedre la cristale. Apoi, Mitscherlich (1823) a arătat că legea este valabilă numai la temperatură constantă, deoarece conductibilitatea termică fiind o proprietate vectorială,

ea variază cu direcţia, aşa încît unghiul dintre feţe nu poate rămîne acelaşi şi după dilatare.

Pe scurt: *Un cristal este determinat prin unghiurile formate de feţe între ele. Aceste unghiuri sînt constante la o anumită temperatură şi presiune şi caracteristice pentru cristalele de aceeaşi specie minerală sau a aceleiaşi modificaţii polimorfe a unei anumite substanţe.*

Goniometrie. Unghiurile diedre dintre feţele unui cristal fiind singurele date constante şi importante pentru descrierea cristalelor, măsurarea lor a fost o preocupare de căpetenie a mineralogilor de totdeauna.

Pentru măsurarea acestor unghiuri se folosesc aparatele numite *goniometre*, care pot fi de două feluri: goniometre de aplicaţie şi goniometre de reflexie.

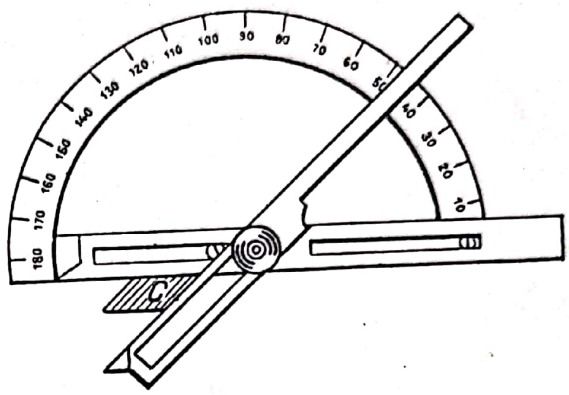


Fig. 25. Goniometrul de aplicaţie al lui Carangeot.

Goniometrul de aplicaţie a fost inventat de Carangeot în anul 1783. De acesta s-au servit Romé de l'Isle şi R. J. Haüy la primele măsurări de cristale. Cu el se pot măsura numai unghiurile dintre feţele cristalelor mari.

Goniometrul de aplicaţie în forma lui actuală (fig. 25) se compune dintr-un semicerc gradat (un raportor) şi dintr-o pereche de rigle ce se întretaie în centrul semicercului. Una din rigle e fixă şi coincide cu diametrul semicercului gradat, iar cealaltă e mobilă în planul semicercului şi pivotează în jurul centrului; ea poate fi fixată prin ajutorul unui şurub.

Pentru a măsura un unghi diedru, se aplică cele două capete ale riglelor pe cele două feţe care formează unghiul de măsurat, avînd grijă ca planul cercului gradat să fie perpendicular pe muchia pe care o măsurăm. Una din rigle fiind fixă şi la zero, unghiul diedru va putea fi citit direct la capătul riglei mobile.

Goniometrele de reflexie sînt mult mai precise şi se întrebuinţează la măsurarea cristalelor mici. Construcţia lor se bazează pe principiul reflexiei. Ele sînt constituite din următoarele părţi esenţiale: unul, două sau trei cercuri gradate prevăzute cu un vernier fix, un colimator, care transmite un fascicul de raze luminoase pe feţele cristalului şi o lunetă, care primeşte razele reflectate.

Goniometrele cu un singur cerc sînt de două feluri: cu cercul vertical şi cu cercul orizontal. Primul goniometru de reflexie a fost goniometrul cu cerc vertical inventat de Wollaston în 1809. Au fost construite pe urmă şi goniometre cu cerc orizontal.

Cu aceste goniometre se lucrează astfel: se aşază cristalul astfel ca muchia corespunzătoare unghiului ce trebuie măsurat să fie perpendiculară pe cercul gradat al goniometrului, şi anume să coincidă cu axa de rotaţie a cercului. Pentru a măsura unghiul diedru a două feţe de cristal, va trebui aşezată întîi una din feţele unghiului diedru paralel cu o anumită direcţie; se va roti apoi cristalul pînă ce a doua faţă a unghiului diedru va veni exact

în aceeași poziție pe care a avut-o prima față. Unghiul de rotire este egal cu unghiul dintre normalele fețelor. Ca să se obțină aceste poziții, se aplică principiul reflexiei unei raze de lumină pe o suprafață plană, care implică egalitatea unghiurilor de incidență cu unghiul de reflexie, bisectoarea unghiului format de raza incidentă și raza reflectată fiind normală la fața reflectantă.

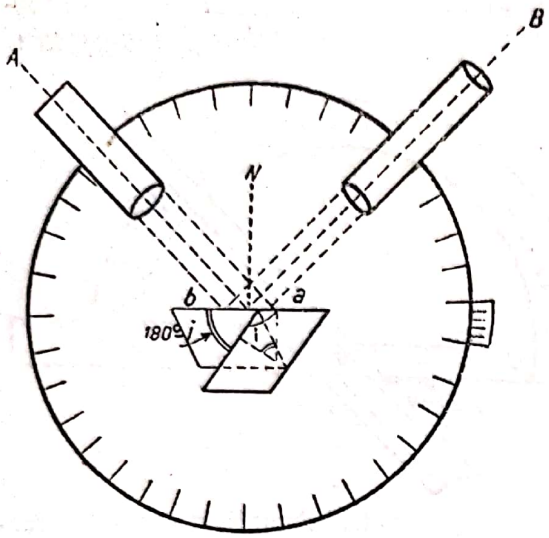


Fig. 26. Măsurarea unghiului dintre fețele unui cristal cu ajutorul goniometrului cu un cerc gradat:
A — colimator; *B* — lunetă; *a*, *b* — fețe de cristal; — normala la fețe.

Fie de măsurat unghiul format de fețele *a* și *b* (fig. 26). Se lasă să cadă dintr-o sursă fixă *A* o rază de lumină pe fața *a*. Raza *Aa* va fi reflectată în direcția *aB*. În punctul *B* se instalează o lunetă prin care se privește imaginea luminoasă. Fie *N* normala la fața *a*. Această normală este bisectoarea unghiului *AaB* format de raza incidentă și raza reflectată. Rotind cristalul, fața *a* și normala ei *N* se deplasează, astfel că razele reflectate nu se mai pot prinde în lunetă. Rotind mai departe, fața *b* vine treptat într-o poziție în care raza pornită din sursa luminoasă *A* se va reflecta din nou în luneta *B*. În acest moment, fața *b* a venit exact în poziția primordială a feței *a*, iar normala *N'* a feței *b* coincide cu poziția primordială a normalei *N* a feței *a*. Unghiul cu care a fost învîrtit cristalul poate fi citit direct pe cercul gradat cu ajutorul vernierului. Acesta este *unghiul normalelor celor două fețe*, care este *suplimentul unghiului diedru al fețelor* (fig. 27).

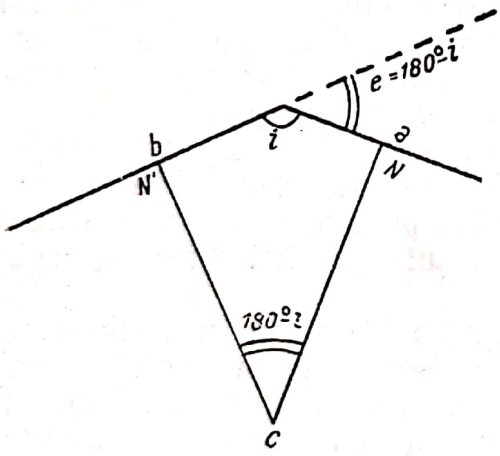


Fig. 27. Unghiul diedru al fețelor unui cristali *(i)* este suplimentul unghiului normalelor la fețe (*e*).

În măsurătorile goniometrice se obține deci totdeauna unghiul normalelor, care se mai numește și *unghiul exterior*, spre deosebire de unghiul diedru al fețelor, care se mai numește *unghiul interior*. Rotind cristalul mai departe, se pot măsura unghiurile tuturor fețelor paralele cu muchia dintre fețele *a* și *b*.

Dacă se măsoară unghiul altor fețe care sînt paralele cu o altă muchie neparalelă cu prima, atunci trebuie fixat din nou cristalul astfel ca muchia dintre noile fețe de măsurat să fie perpendiculară pe cercul gradat. Aceasta este o operație greoaie și care cere multă îndemînare.

Goniometrul cu două cercuri sau *goniometrul teodolit* (fig. 28) a fost inventat de cristalograful E. S. Feodorov în anul 1889 și perfecționat de

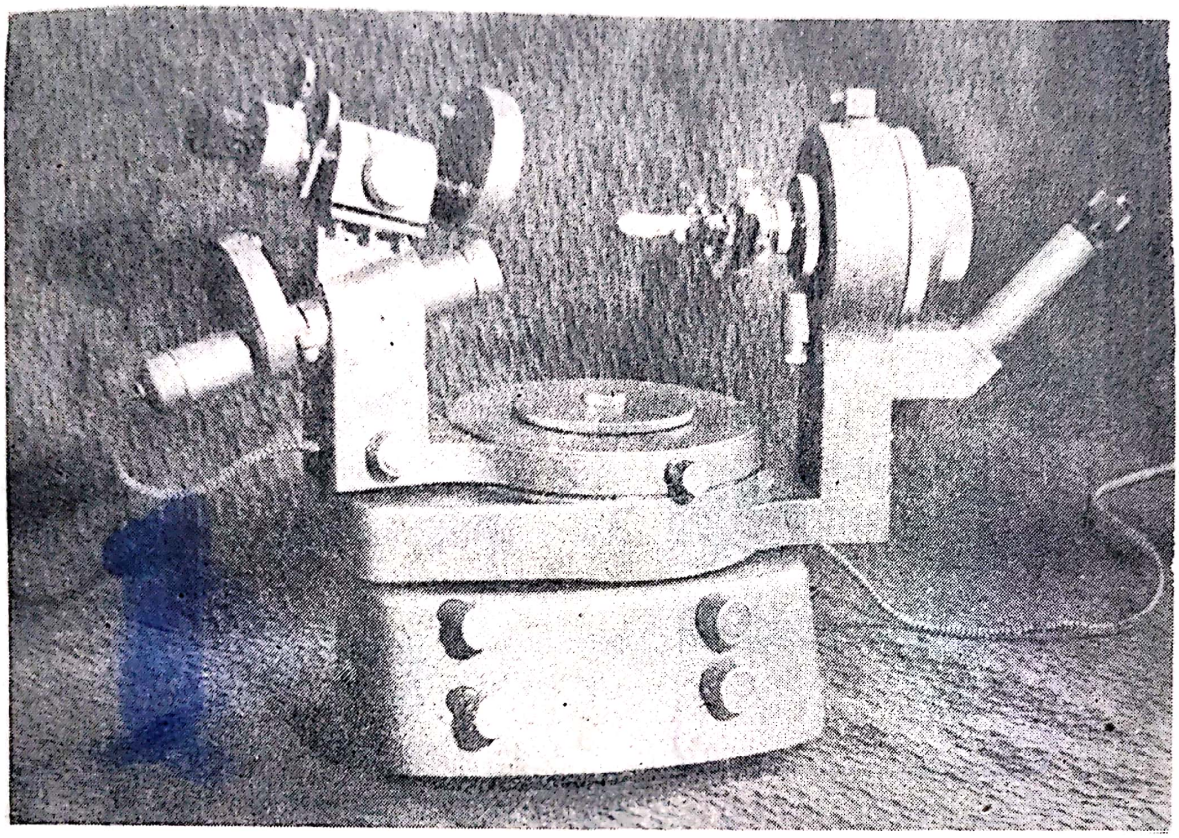


Fig. 28. Goniometru cu două cercuri.

elevul său E. E. Flint în anul 1938—1939. Un goniometru asemănător a fost construit și de V. Goldschmidt.

Aceste goniometre se compun dintr-un cerc vertical (meridian) pe al cărui ax orizontal este montat un sistem de măsuțe mobile pe care se fixează cristalul, un cerc orizontal (ecuatorial) ce se învîrtește o dată cu primul cerc în jurul unui ax vertical, un colimator și o lunetă.

Cele două cercuri sînt prevăzute cu verniere fixe, care permit o exactitate de citire pînă la un minut.

Goniometrele trebuie să fie puse la punct în așa fel încît axul orizontal al cercului vertical, care poartă cristalul, axele optice ale colimatorului și lunetei și axul vertical al cercului orizontal să fie cuprinse în plan, iar direcțiile celor patru axe menționate să se intersecteze într-un singur punct, pe cristal* (fig. 29).

Cristalul se fixează în așa fel încît axa lui principală de simetrie (de zonă) să fie perpendiculară pe cercul orizontal, adică să coincidă cu axul acestuia.

Pentru a fixa poziția în spațiu a unei fețe de cristal se rotesc cele două cercuri ale goniometrului pînă ce se observă în lunetă reflexia razelor trimise

* La alte goniometre, planul axelor cercului vertical, colimatorului și lunetei este perpendicular pe axul cercului orizontal.

de colimator pe fața aleasă. În acest moment se poate fixa poziția normalei la față făcînd citirile la vernierele cercurilor gradate.

Rotind cristalul în jurul axului cercului vertical, se obțin pe rînd reflexiile tuturor fețelor ale căror normale sînt situate într-un plan vertical.

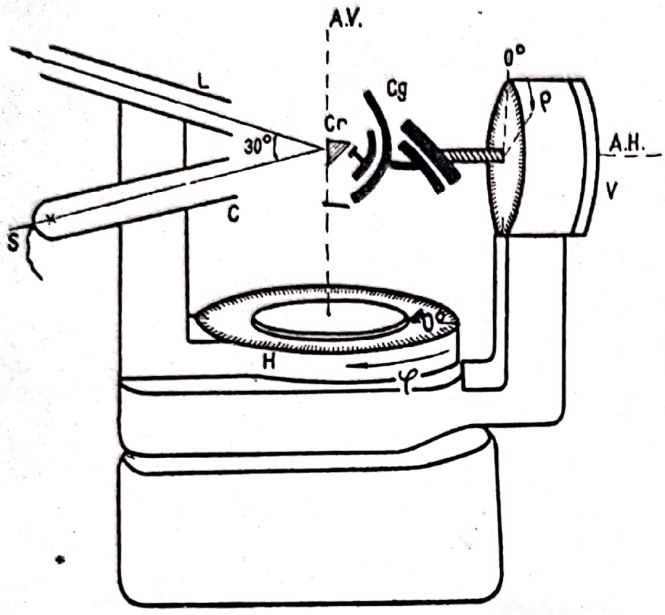


Fig. 29. Principiul goniometrului cu două cercuri: *C* — colimator; *L* — lunetă; *V* — cercul vertical; *H* — cercul orizontal; *Cg* — capul goniometrului; *Cr* — cristalul; φ, ρ — coordonatele sferice ale feței de cristal; *S* — sursa de lumină; *AV* — axul (vertical); *AH* — axul orizontal.

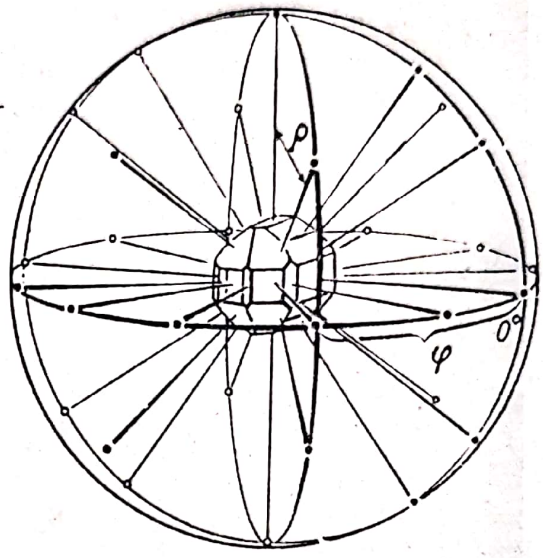


Fig. 30. Coordonatele sferice ale fețelor de cristal: φ — longitudinea, măsurată pe cercul orizontal (ecuatorial); ρ — distanța polară, complementul latitudinii, măsurată pe cercul vertical (meridian).

Se rotește apoi cercul orizontal pînă ce se obține reflexia unei alte fețe alăturate și a cărei normală se află într-un alt plan vertical. Prin acționarea cercului vertical se obțin reflexiile unei alte serii de fețe cu normalele situate în acest nou plan vertical. Urmînd în felul acesta, se pot măsura, pe rînd, pozițiile normalelor tuturor fețelor unui cristal. Poziția normalelor la fețe este precizată prin două unghiuri: unghiul φ, care se măsoară pe planul cercului ecuatorial (orizontal) de la o origine fixă, și unghiul ρ, care se măsoară în planul cercului meridian (vertical) și care este unghiul dintre normală și diametrul vertical al acestui cerc sau axa verticală a cristalului.

Măsurînd astfel unghiurile φ și ρ ale fiecărei normale, nu facem decît să determinăm *coordonatele sferice* ale polilor fețelor unui cristal.

Dacă se consideră cristalul în mijlocul unei sfere și se duc normalele din centrul cristalului la toate fețele lui, prelungindu-se pînă ating sfera, intersecțiile acestora cu sfera se numesc *polii fețelor* (fig. 30). Planul orizontal al goniometrului intersectează sfera după un plan ecuatorial, iar planul vertical, după un plan meridian. E ușor de văzut că poziția polului unei fețe pe sferă este determinată de unghiul φ, care este longitudinea geografică a polului și care se măsoară pe ecuator de la un meridian ales ca origine, și de unghiul ρ, care este complementul latitudinii geografice a polului feței.

Dacă se cunosc unghiurile φ și ρ, adică coordonatele sferice a două fețe de cristal, se poate calcula unghiul dintre aceste două fețe, construind cu ajutorul acestor date polii fețelor și rezolvînd problema cu ajutorul triunghiurilor sferice sau cu ajutorul proiecției stereografice.

2. Legea raporturilor raționale ale parametrilor*

Această lege care este, de fapt, legea fundamentală a cristalografiei geometrice, se referă la raporturile de poziție dintre diferitele fețe ale unui cristal. Ea a fost stabilită de R. J. Haüy încă din anul 1784, fiind verificată întîi cu goniometrul de aplicație, iar mai tîrziu, confirmată prin măsurările făcute cu goniometrul de reflexie. Ea se poate enunța în felul următor:

Fețele unui cristal sînt astfel așezate unele față de altele, încît rapoartele parametrilor lor pe trei axe de coordonate sînt numere raționale, în general foarte simple.

Cu alte cuvinte, la cristalele unei substanțe nu pot apărea decît acele fețe ale căror parametri pe trei axe de coordonate, formate din trei muchii principale oarecare, stau într-un raport foarte simplu.

Fie un sistem de referință oarecare, constituit din trei axe de coordonate, la care se raportează diversele fețe de cristal. Se aleg axele de coordonate în așa fel încît să coincidă cu trei muchii proeminente, determinate de intersecția a trei fețe principale ale cristalului.

Fie OAC, OBC și OAB aceste fețe ale cristalului. Ele se intersectează după muchiile OA, OB, OC, care converg în O. Se consideră aceste muchii drept axe de coordonate, adică (fig. 31):

axa $X = OX$, în direcția muchiei OA;

axa $Y = OY$, în direcția muchiei OB;

axa $Z = OZ$, în direcția muchiei OC.

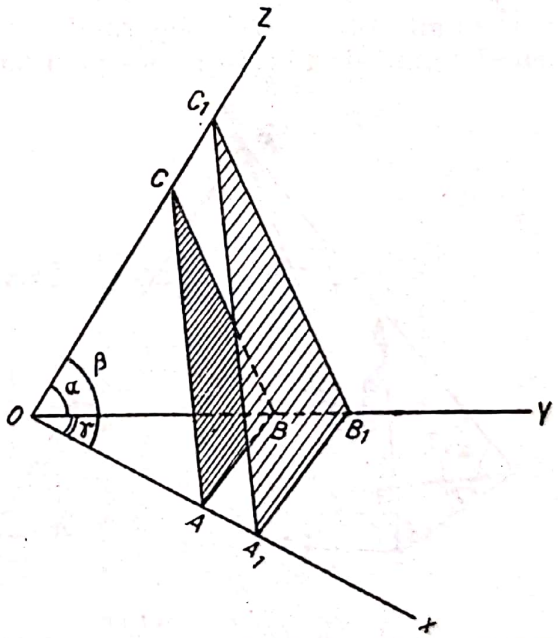


Fig. 31. Parametrii fețelor ABC și $A_1B_1C_1$ ale unui cristal interceptați pe axele de coordonate (fețe paralele).

Acest sistem de axe de coordonate este determinat prin unghiurile

$$ZOY = \alpha,\ XOZ = \beta \text{ și } XOY = \gamma,$$

pe care le formează axele între ele.

* Denumită și legea raționalității, legea numerelor întregi sau legea lui Haüy.

Fie o a patra față a cristalului, fața ABC, care intersectează cele trei muchii, adică cele trei axe de coordonate, în punctele A, B și C. Poziția feței ABC, față de sistemul de axe de coordonate ales, este determinată prin distanțele tăiate de această față pe cele trei axe de coordonate, și anume prin:

distanța OA, pe axa OX;
distanța OB, pe axa OY;
distanța OC, pe axa OZ.

Aceste distanțe se numesc *parametrii* feței ABC.

Din legea constanței unghiurilor reiese că fața ABC poate fi deplasată paralel fără ca unghiurile diedre cu fețele vecine să se schimbe; distanțele OA, OB, OC variază în valoare absolută, dar rapoartele dintre ele rămîn constante:

$$\frac{OA}{OB} = \frac{OA_1}{OB_1} = \frac{OA_2}{OB_2} = \text{const.},$$

oricare ar fi distanța centrală a feței, bineînțeles direcția ei fiind fixă, cum se poate deduce din considerarea triunghiurilor asemenea OAB, OA_1B_1 etc.

O altă față, PQR, neparalelă cu precedenta, are poziția ei fixată în raport cu sistemul de referință ales prin parametrii OP, OQ și OR (fig. 32).

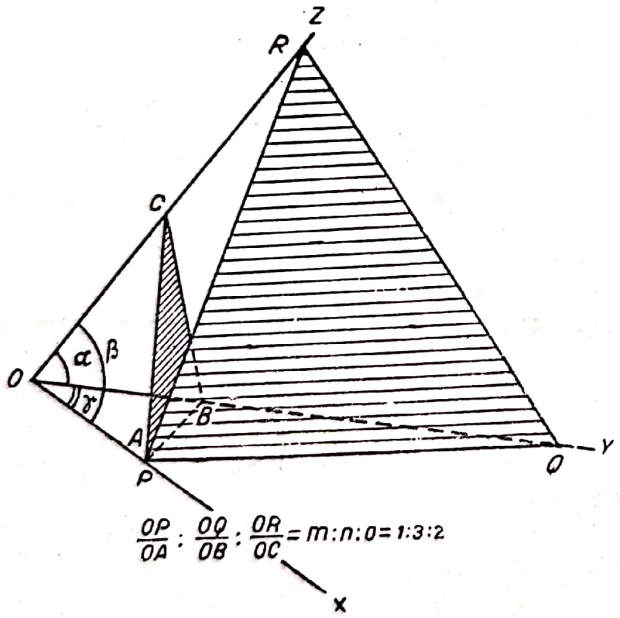


Fig. 32. Legea numerelor întregi (legea lui Haüy).

Luînd parametrii feței ABC ca unități de măsură pe axele de coordonate respective, putem exprima parametrii feței PQR în funcție de parametrii feței ABC în felul următor:

$$OP = m \cdot OA;\ OQ = n \cdot OB;\ OR = o \cdot OC,$$

de unde:

$$\frac{OP}{OA} = m,\quad \frac{OQ}{OB} = n,\quad \frac{OR}{OC} = o.$$

Făcînd raportul între fracții, rezultă:

$$\frac{OP}{OA} : \frac{OQ}{OB} : \frac{OR}{OC} = m : n : o.$$

Prin legea raționalității se afirmă că rapoartele parametrilor fețelor pe trei axe de coordonate sînt numere raționale foarte simple. În consecință, în cazul nostru raportul $m : n : o$ este rațional și simplu, prin urmare m, n și o sînt numere întregi și mici, de unde și denumirea de *legea numerelor întregi* ce se mai dă legii lui Haüy.

Această lege arată că fețele unui cristal nu sînt așezate la întîmplare, ci între ele există anumite raporturi numerice simple, că, adică, la un

cristal poate apărea numai un număr restrîns de feţe şi că, prin urmare, nu orice direcţie de plan poate fi şi o faţă de cristal.

Rapoartele de mai sus se deduc din măsurătorile goniometrice făcute asupra cristalelor. Orice măsurători de acest fel se fac cu o oarecare limită de eroare. Cu cît această eroare este mai mică, adică măsurătorile de unghiuri sînt mai exacte, cu atît aceste rapoarte se apropie mai mult de fracţiuni raţionale simple. În imensa majoritate a cazurilor, aceste numere sînt foarte simple: 1, 2, 3, maximum 6, iar numere mai mari de 6 sînt foarte rare; se obţine, de asemenea, valoarea ∞ pentru cazul cînd o faţă este paralelă cu axa respectivă.

Explicarea legii raţionalităţii pe baza structurii reticulare. Această lege este o lege de pură observaţie. Ea se explică însă foarte simplu cu ajutorul structurii reticulare.

Se construieşte pe cele trei muchii OA, OB, OC ale cristalului, luate ca axe de coordonate, un paralelipiped ale cărui feţe AOB, BOC şi COA, care se întretaie în originea O, determină cele trei direcţii ale paralelipipedului, iar faţa ABC determină parametrii lui (fig. 33). Acest paralelipiped este *forma primitivă* a cristalului, iar faţa ABC, *faţa fundamentală*. Cu ajutorul acestui paralelipiped, ca celulă, se construieşte o reţea, ducînd din originea O trei şiruri conjugate de puncte analoge pe axele OA, OB şi OC, cu parametrii respectivi egali cu a, b şi c, care sînt parametrii feţei fundamentale luaţi ca unitate de măsură.

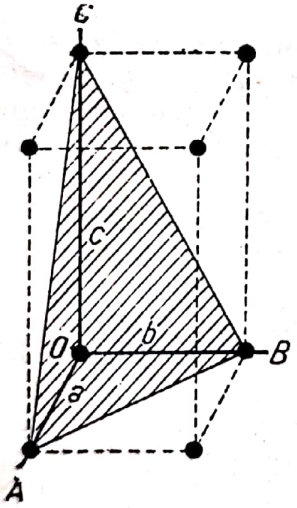


Fig. 33. Construirea formei primitive a cristalului (celula reţelei) cu ajutorul parametrilor a, b, c ai feţei fundamentale ABC.

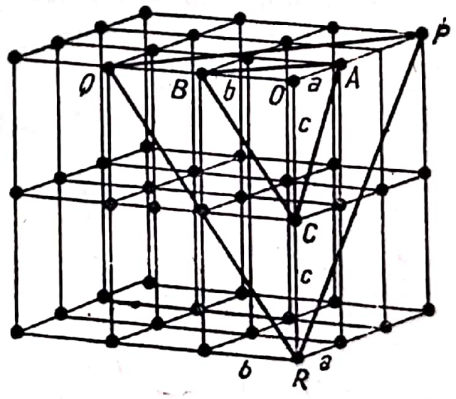


Fig. 34. Explicarea legii numerelor întregi pe baza structurii reticulare: ABC — faţa fundamentală; PQR — faţă posibilă de cristal.

În această reţea numai acele plane pot fi şi feţe de cristal care sînt populate cu particule materiale (atomi sau ioni). Astfel, planul PQR, definit prin cele trei noduri P, Q şi R de pe şirurile OA, OB, OC este o faţă posibilă de cristal (fig. 34). Nodurile P, Q şi R sînt aşezate la distanţele $m \cdot OA$, $n \cdot OB$, $o \cdot OC$, adică ma, nb, oc, de la originea O; aceste distanţe sînt multiplii para-

metrilor șirurilor reticulare respective, numerele m, n, o fiind întregi. Planul PQR trecînd prin trei noduri ale rețelei este un plan reticular.

Dacă se ia însă un plan ai cărui parametri sînt multipli neraționali ai parametrilor fundamentali, acel plan trece pe lîngă noduri, iar în prelungirea lui nu va întîlni niciodată un nod al rețelei. Un astfel de plan nu va putea fi o față de cristal.

Rezultă că orice față de cristal trebuie să treacă prin trei noduri ale rețelei, trebuie să fie deci un plan reticular al acestei rețele, iar parametrii lui fiind multipli întregi ai parametrilor fundamentali, rapoartele între lungimile numerice sînt numere raționale.

Așa, de exemplu, în figura 34, s-a luat

$$OP = ma = 3a,\ OQ = nb = 2b,\ OR = oc = 2c.$$

Este evident că rapoartele $m:n:o = 3:2:2$ sînt raționale.

Legea lui Haüy mai precizează că aceste rapoarte raționale sînt simple, deoarece numerele m, n, o sînt întregi și mici. Aceasta înseamnă că nodurile P, Q și R sînt distanțate de originea O numai cu un mic număr de parametri, de unde rezultă că și fața PQR, care este un plan reticular, va avea parametri relativ mici, deci suprafața ochiului reticular al acestui plan va fi mică, în tot cazul nu va fi prea mare față de suprafața reticulară a celor patru fețe alese pentru definirea formei primitive. Deoarece suprafeței reticulare mici îi corespunde o densitate reticulară mare, se poate trage concluzia *(legea lui Bravais)*:

Fețele unui cristal sînt planurile reticulare de densitate mare într-o anumită rețea. Importanța unei fețe este cu atît mai mare cu cît densitatea reticulară a ei în rețeaua dată este mai mare sau, cu alte cuvinte, fețele care apar mai frecvent la un cristal sînt în același timp și plane cu o densitate reticulară relativ mare.

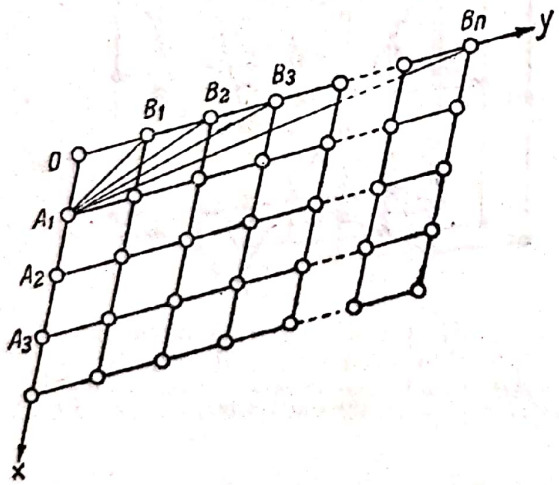


Fig. 35. Ilustrarea legii lui Bravais.

Într-adevăr, considerînd într-o rețea plană ce trece prin muchiile OX și OY urma unor plane care intersectează axa OX la distanța OA_1 și axa OY la distanțele OB_1, OB_2...OB_n (fig. 25), remarcăm că pentru planele a căror intersecție pe axa OY este apropiată față de originea O, distanța între noduri A_1B_1 sau A_1B_2 este mică, iar parametrii pe axa OY ai acestor plane sînt multipli mici ai parametrului—unitate b. Acestea sînt fețe posibile de cristal avînd densitatea reticulară mare.

În schimb, planele cu distanța mare între particule, de exemplu, A_1B_n, și ai căror parametri sînt mari au o densitate reticulară foarte mică, sînt rar populate cu atomi, nu au nici coeziune, nici o consistență, deci nu pot fi fețe reale de cristal.

Aceasta este expresia geometrică a legii raționalității.

Poziţia feţelor unui cristal în raport cu un sistem de axe de coordonate dat. Cu ajutorul legii raţionalităţii se poate face o caracterizare numerică simplă a poziţiei diferitelor feţe care îmbracă un cristal, ceea ce înlesneşte descrierea morfologiei cristalului şi studiul proprietăţilor lui fizice şi chimice.

Se alege un sistem de referinţă potrivit, constituit din trei axe de coordonate definite prin direcţiile a trei muchii principale neparalele ale cristalului, adică prin unghiurile α, β şi γ dintre ele.

Pentru o mai clară reprezentare a rapoartelor cristalografice, cele trei muchii convergente într-un colţ real sau posibil al cristalului se consideră

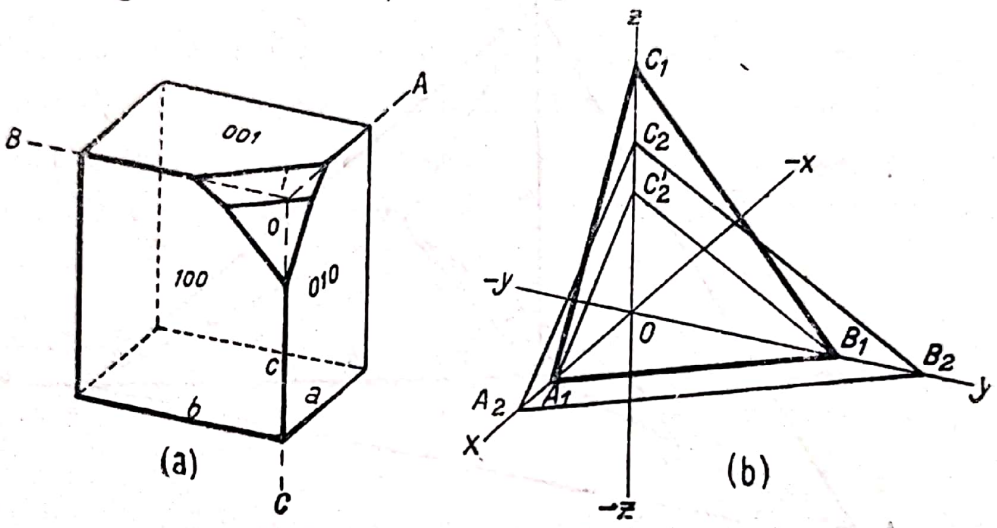


Fig. 36. Definirea poziţiei unei feţe de cristal:
a — alegerea a trei muchii principale drept sistem de axe de coordonate;
b — fixarea poziţiei unei feţe prin distanţele interceptate pe axe.

deplasate în centrul cristalului; o muchie se orientează vertical (axa OZ) şi celelalte două lateral (axa OY), respectiv antero-posterior (axa OX), iar feţele cristalului se prelungesc pînă întretaie axele de coordonate (fig. 36, *a*, *b*).

Poziţia feţelor unui cristal faţă de sistemul de referinţă ales poate fi definită în mai multe feluri:

1) O faţă de cristal este definită dacă se cunoaşte mărimea şi semnul parametrilor interceptaţi de această faţă pe axele de coordonate ale sistemului de referinţă ales. Cum însă în mediile omogene feţele paralele sînt identice, nu interesează atît valoarea absolută a parametrilor feţei cît raportul dintre aceşti parametri, care, după cum rezultă din considerarea triunghiurilor asemenea (fig. 31 şi 36, *b*), rămîne constant, atîta vreme cît o faţă îşi păstrează direcţia, oricare ar fi distanţa ei centrală.

Aşadar, pentru definirea unei feţe $A_1B_1C_1$, în sistemul de referinţă ales, este necesar şi suficient să se cunoască raportul parametrilor feţei, numit şi „relaţia axială" a feţei, care rămîne acelaşi pentru toate feţele paralele.

Parametrii feţei $A_1B_1C_1$ pot fi notaţi în felul următor: $OA_1 = a_1$, $OB_1 = b_1$, $OC_1 = c_1$, raportul lor $a_1 : b_1 : c_1$ este relaţia axială a feţei. Orice altă faţă neparalelă cu prima, de exemplu, faţa PQR sau $A_2B_2C_2$, este şi ea determinată prin raportul parametrilor ei: $p : q : r$ sau $a_2 : b_2 : c_2$.

2) Se mai poate defini poziţia unei feţe de cristal dacă se cunoaşte poziţia normalei la faţă în raport cu axele de coordonate adică dacă se cunosc unghiurile

pe care le face normala feței cu aceste axe care, ca o consecință a legii constanței unghiurilor, sînt și ele constante. Cosinusurile acestor unghiuri se numesc cosinusurile directoare ale normalei, adică ale feței. *O față este deci definită dacă se cunosc cosinusurile ei directoare.*

Între cosinusurile directoare și parametrii unei fețe există relații definite, și anume *cosinusurile directoare sînt invers proporționale cu parametrii aceleiași*

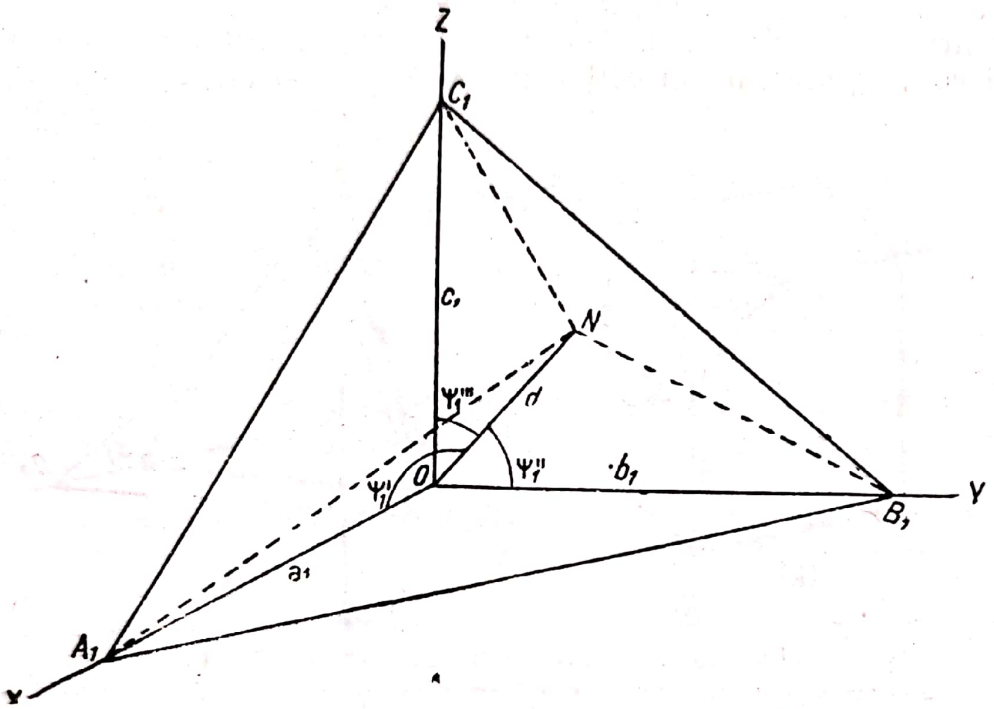


Fig. 37. Definirea poziției unei fețe de cristal prin cosinusurile directoare.

fețe. Această relație reiese din considerarea triunghiurilor dreptunghice formate de normală cu fața și axa respectivă (fig. 37).

Fie o față de cristal care intersectează axele de coordonate în A_1, B_1 și C_1. Se înseamnă cu d lungimea normalei ON, cu $\psi_1' = NOA_1$, $\psi_1'' = NOB_1$, $\psi_1''' = NOC_1$, unghiurile normalei cu axele X, Y și Z și cu $a_1 = OA_1$, $b_1 = OB_1$, $c_1 = OC_1$ parametrii feței pe axele respective.

Din triunghiurile dreptunghice ONA_1, ONB_1, ONC_1 se deduc următoarele relații:

$$d = a_1 \cos \psi_1'$$
$$d = b_1 \cos \psi''$$
$$d = c_1 \cos \psi'''.$$

de unde:

$$\cos \psi_1' = \frac{d}{a_1}, \quad \cos \psi_1' = \frac{d}{b_1}, \quad \cos \psi_1'' = \frac{d}{c_1}.$$

Împărțind relațiile membru cu membru, se obține:

$$\cos \psi' : \cos \psi'' : \cos \psi_1'' = \frac{1}{a_1} : \frac{1}{b_1} : \frac{1}{c_1}.$$

3) Poziția unei fețe mai poate fi dată și de ecuația feței, care este de forma: $Ax + By + Cz = K$, în care x, y, z sînt coordonatele unui punct al feței în raport cu cele trei axe de coordonate, iar A, B, C și K sînt constante specifice ale feței. A, B și C sînt mărimi raportate la scara respectivă a fiecărei axe de coordonate și stau între ele în rapoarte egale cu relația axială.

Dacă se iau în considerare ecuațiile unei serii de fețe paralele cu fața definită prin ecuația dată, atunci rapoartele $A : B : C$ rămîn aceleași, iar K variază cu distanța la centru. În cazul special cînd fața trece prin centru, $K = 0$.

Între constantele A, B, C ale unei fețe și parametrii respectivi ai feței sînt rapoarte inverse. Într-adevăr, dacă se iau coordonatele punctului de intersecție al feței $A_1B_1C_1$ cu OX de exemplu, adică $x = a_1$, $y = 0$ și $z = 0$, și se introduc în ecuația feței, se obține: $A_1a_1 = K$, de unde $A_1 = \frac{K}{a_1}$; tot astfel, dacă se iau coordonatele punctelor de intersecție ale feței date cu celelalte două axe, OY și OZ, se obține: $B_1 = \frac{K}{b_1}$ și $C_1 = \frac{K}{c_1}$; împărțind, rezultă:

$$A_1 : B_1 : C_1 = \frac{1}{a_1} : \frac{1}{b_1} : \frac{1}{c_1}.$$

Din cele de mai sus, reiese că poziția oricărei fețe de cristal, față de un sistem de referință dat, este definită fie dacă se cunoaște raportul parametrilor feței, $a_1 : b_1 : c_1$, fie cosinusurile directoare, fie raportul constantelor $A_1 : B_1 : C_1$.

Cunoscînd aceste valori pentru toate fețele unui cristal, se poate spune că cristalul studiat este și el cunoscut. Acest fel de a nota fețele și a descrie un cristal este însă prea complicat, deoarece ar trebui scrisă o listă întreagă de astfel de valori.

Notația fețelor unui cristal. Pentru a obține o caracterizare simplă a poziției fețelor de cristal se alege una din fețele cristalului drept *față fundamentală* și se exprimă valorile tuturor celorlalte fețe în funcție de constantele acesteia. Cunoscînd relațiile dintre fața fundamentală și celelalte fețe, — relații care de altfel pot fi deduse din unghiurile dintre fețe, — va fi suficient să se determine poziția uneia din fețe în raport cu sistemul de referință ales pentru a calcula cu ușurință poziția tuturor celorlalte fețe. Aceasta înseamnă a scrie relația axială a unei fețe în funcție de relația axială a feței fundamentale.

Luînd fața $A_1B_1C_1$ drept față fundamentală și parametrii ei a_1, b_1, c_1 drept parametri fundamentali, poziția unei fețe oarecare PQR va fi definită față de axele de coordonate OX, OY și OZ, în funcție de poziția feței fundamentale, prin raportul axial:

$$OP : OQ : OR = a_2 : b_2 : c_2 = ma_1 : nb_1 : oc_1.$$

In mod analog, orice altă față de cristal va fi definită în direcție, în funcție de parametrii fundamentali, prin rapoarte de forma $ma : nb : oc$. Acest fel de a nota fețele unui cristal se numește *notația lui Weiss*.

Valorile m, n, o se numesc *lungimile numerice* sau *caracteristicile* feței *PQR* (sau coeficienții parametrilor). Dacă ele sînt fracționare, se pot face întregi eliminînd numitorii, ceea ce nu schimbă rapoartele. Aceste numere arată de cîte ori trebuie să se măsoare pe axele de coordonate cu unitățile de măsură

respective (parametrii fundamentali respectivi) pentru a obține parametrii feței PQR. Acești parametri sînt deci multipli simpli ai parametrilor fundamentali.

Rapoartele $m : n : o$ arată deci care sînt relațiile de poziție între diferitele fețe ale unui cristal și o față aleasă ca față fundamentală, adică în ce relație sînt parametrii fețelor unui cristal ca parametrii feței fundamentale.

Indicii fețelor. Invers, relațiile dintre parametrii unei fețe oarecare PQR și parametrii fundamentali pot fi scrise și sub forma:

$$ha_2 : kb_2 : lc_2 = a_1 : b_1 : c_1,$$

care arată cu ce factori trebuie să multiplicăm parametrii feței PQR pentru a obține parametrii fundamentali.

Factorii h, k, l sînt invers proporționali cu lungimile numerice și se pot obține inversînd rapoartele parametrilor celor două fețe și eliminînd factorii comuni care sînt parametrii fundamentali:

$$\frac{OA_1}{OP} : \frac{OB_1}{OQ} : \frac{OC_1}{OR} = \frac{a_1}{ma_1} : \frac{b_1}{nb_1} : \frac{c_1}{oc_1} = \frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{o} = h : k : l.$$

Numerele h, k, l se numesc *indicii fețelor*. Dacă sînt fracționari, pot fi făcuți întregi eliminînd numitorii, ceea ce nu schimbă relațiile axiale.

Indicii fiind inverșii lungimilor numerice ale unei fețe, se pot defini relațiile de poziție ale feței cu fața fundamentală prin raportul indicilor $h : k : l$, care constituie *simbolul feței*. Indicii unei fețe se scriu în paranteze mici, în felul următor (hkl), h referindu-se la axa OX, k la axa OY și l la axa OZ. Ei pot fi negativi sau pozitivi, după cum fața respectivă interceptează axele cristalografice în partea lor pozitivă sau negativă (v. 8 din fig. 38, și fig. 48). La indici negativi se scrie semnul minus deasupra $(\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l})$.

Lungimile numerice ale unei fețe de cristal fiind, conform legii raționalității, numere întregi și mici, rezultă că indicii feței sînt numere întregi simple, în general foarte mici. De aceea, legea lui Haüy se mai numește legea indicilor raționali și mai poate fi exprimată în felul următor: *indicii oricărei fețe de cristal sînt numere întregi și mici.*

Pozițiile posibile ale unei fețe în raport cu un sistem de trei axe de coordonate. O față poate avea următoarele 7 poziții față de un sistem de trei axe de coordonate, iar simbolul ei (hkl) va avea următoarele 7 forme corespunzătoare (fig. 38).

1) Fața taie toate axele. Simbolul ei este de forma (hkl), h, k, l fiind numere întregi, de obicei de la 1 pînă la 6. De exemplu, fața de octaedru, fața de piramidă.

2) Fața e paralelă cu axa X și taie axele Y și Z. Se spune că fața taie axa X la ∞, deci parametrul ei este ∞a_1, iar $h = \frac{1}{m} = \frac{1}{\infty} = 0$. Deci simbolul feței este $(0kl)$. De exemplu: fața de dodecaedru romboidal, fața de cub piramidat.

3) Fața e paralelă cu axa Y și taie axele X și Z. Simbolul este $(h0l)$. Exemplu: ca la nr. 2.

4) Fața e paralelă cu axa Z și taie axele X și Y. Simbolul este $(hk0)$. Exemplu: ca la nr. 2.

Scanned with OKEN Scanner

5) 6) 7) Faţa e paralelă cu două axe şi taie numai axa a treia. Se poate deplasa faţa paralel cu ea însăşi pînă taie acea axă la unitatea de măsură respectivă. Exemple: feţele de cub, de prismă, baza.

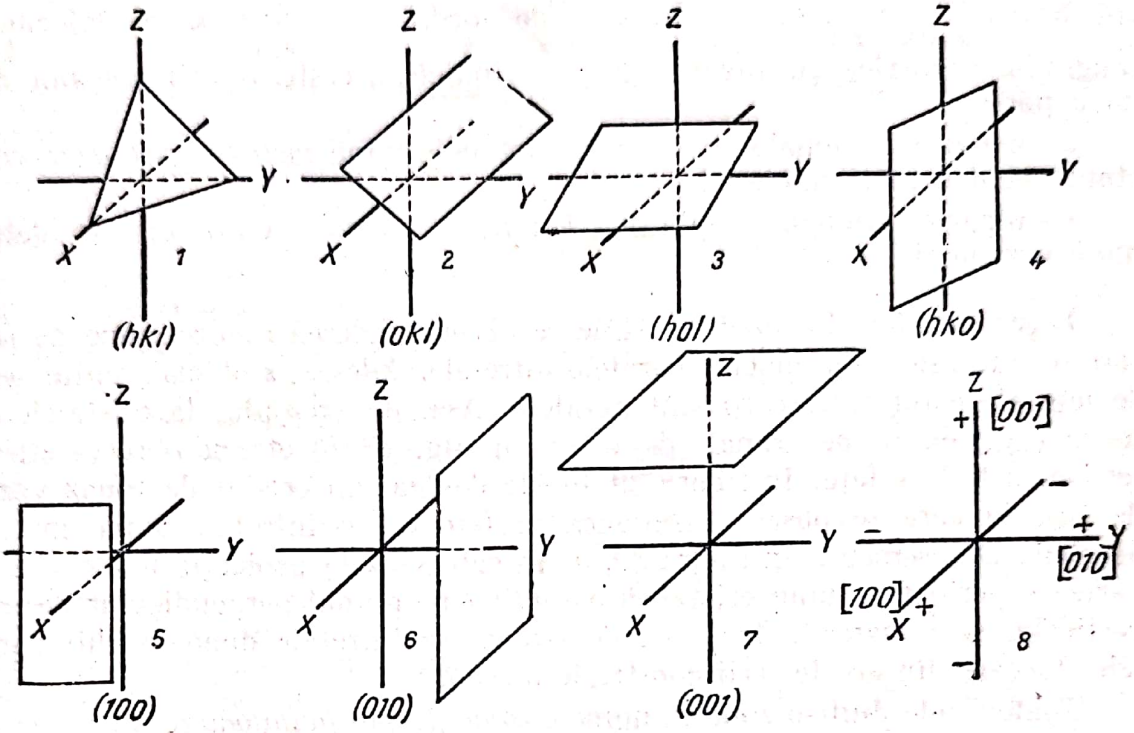


Fig. 38. Notaţia feţelor şi notaţia axelor:
1 — 7 — poziţiile posibile ale feţelor unui cristal în raport cu un sistem de trei axe de coordonate şi indicii Miller corespunzători; *8* — notaţia axelor de coordonate şi semnele lor.

Astfel: (100) taie axa X, e paralelă cu axele Y şi Z;

(010) taie axa Y, e paralelă cu axele X şi Z;

(001) taie axa Z, e paralelă cu axele X şi Y.

Acest sistem de a caracteriza o faţă se numeşte *notaţia lui Miller*, după numele celui care a introdus-o mai întîi în cristalografie.

Constantele cristalografice. Din consideraţiile de mai sus, rezultă că poziţia feţelor de pe cristalul unei specii minerale este determinată prin următoarele valori:

— unghiurile α, β, γ între axele sistemului de referinţă corespunzător, numite *axe cristalografice*;

— *relaţia axială* a feţei fundamentale, adică raportul parametrilor ei scrişi în forma generală $a : b : c$, şi

— *indicii feţelor* (*hkl*) raportaţi la parametrii fundamentali.

Acestea se numesc constantele cristalografice ale speciei minerale.

În mod convenţional se obişnuieşte să se ia $b = 1$, încît relaţia axială se scrie sub forma $a : 1 : c$. Aşa, de exemplu, relaţia axială a gipsului este 0,689 : 1 : 0,413. Valorile a şi c sînt în majoritatea cazurilor numere

neraţionale şi variază cu specia minerală considerată. Indicii feţelor sînt însă totdeauna numere întregi.

Din cele de mai sus rezultă că relaţiile axiale ale feţelor pot fi scrise şi sub forma $\frac{a}{h} : \frac{b}{k} : \frac{c}{l}$, dacă în relaţia de forma $ma : nb : oc$ se înlocuiesc lungimile numerice cu inverşii lor, cu indicii. Aceste relaţii constau din două părţi:

a) o parte iraţională, $a : b : c$, care determină *metrica cristalelor*, constantă pentru toate feţele, şi

b) o parte raţională simplă $(h : k : l)$, care variază cu faţa şi care determină poziţia ei.

Legea zonelor. La unele cristale se observă adesea o succesiune de feţe care se întretaie după muchii paralele între ele. Adesea, sînt mai multe serii de feţe ale căror intersecţii sînt paralele. Aşa, de exemplu, la cristalele de topaz (fig. 39, *a*), de granat, de vesuvian (fig. 39, *b*) etc. se observă cîteva serii de astfel de feţe. În figura 39, *a* este desenat un cristal de topaz văzut de sus, la care se observă trei serii de feţe ce se întretaie după muchii paralele. De asemenea în figura 39, *b*, în care se redă proiecţia feţelor de la partea superioară a unui cristal de vesuvian pe planul perpendicular pe axa verticală, se remarcă patru serii de feţe ce se întretaie după muchii paralele. Fiecare din aceste serii constituie o *zonă*.

Toate feţele dintr-o zonă se numesc *cozonale* sau *tautozonale*.

Se numeşte *axa zonei* direcţia cu care muchiile şi feţele unei zone sînt paralele (fig. 39, *c*).

Tautozonalitatea feţelor se controlează foarte uşor cu goniometrul de reflexie. Dacă se centrează două feţe şi se roteşte cristalul în jurul axei de zonă,

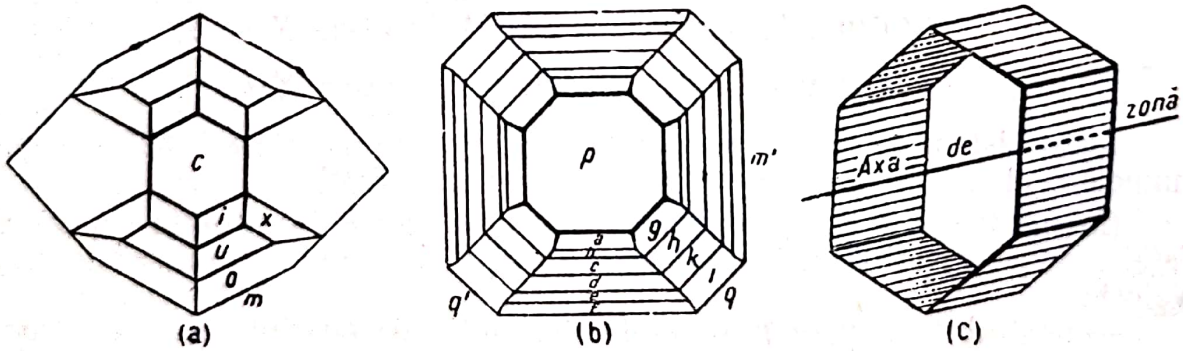


Fig. 39. Zone de feţe:
a — la topaz; *b* — la vesuvian; *c* — axa de zonă.

adică a muchiei dintre cele două feţe, atunci toate feţele din aceeaşi zonă vor reflecta pe rînd imaginea luminoasă a colimatorului în centrul lunetei.

Existenţa unei zone este determinată de cel puţin două feţe care se întretaie într-o muchie, care este axa de zonă. Într-adevăr, făcînd pe această

muchie o trunchiere paralelă cu ea, se obține o față care se taie cu celelalte două fețe după două muchii paralele.

Dacă se consideră un tetraedru, adică poliedrul cu cele mai puține fețe, se observă că el este format din patru fețe și șase muchii. Aceste șase muchii sînt șase axe de zonă. Făcînd să treacă între două muchii opuse un plan paralel cu aceste muchii, obținem pe fiecare muchie o față nouă. Considerînd și celelalte două perechi de muchii opuse, obținem încă două perechi de fețe, în total trei perechi de fețe de primul ordin de derivație.

Combinînd aceste fețe cu cele existente, se poate deduce o nouă serie de fețe, de-al doilea ordin de derivație. Continuînd astfel, se poate obține o infinitate de fețe (fig. 40). Întrebarea este dacă toate fețele deduse în felul de mai sus sînt și fizicește posibile.

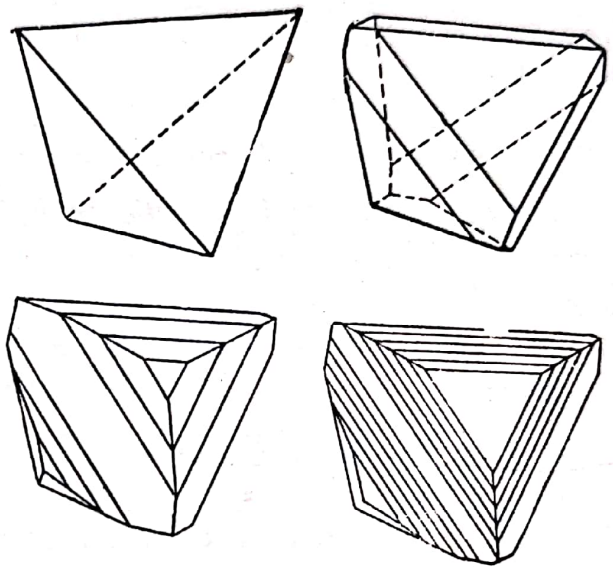


Fig. 40. Deducerea fețelor tautozonale dintr-un tetraedru fundamental.

Observația a arătat că dacă sînt doi indivizi ai aceleiași specii minerale, unul cu fețe mai puține și altul cu fețe mai multe, fețele noi ale cristalului mai complex sînt bine definite prin zonele existente la cristalul mai simplu, deoarece fiecare față nouă se află la întretăierea a două fețe ale cristalului mai simplu. Se înțelege că în natură nu apar toate fețele ce pot fi deduse prin procedeul de mai sus. *De obicei apar numai fețe din primele ordine de derivație cu suprafața reticulară mică și densitatea reticulară mare, ai căror indici sînt numere întregi și mici, cum cere legea raționalității.*

Legea zonelor poate fi enunțată și astfel: *toate fețele posibile ale unui cristal se pot deduce geometricește dintr-un tetraedru fundamental format din patru fețe oarecare ale acelui cristal*, sau: *toate fețele posibile ale unui cristal stau între ele în legătură zonală.*

În ultima analiză, totul se reduce la faptul că fețele unui cristal sînt plane ale căror indici sînt numere întregi și mici. Legea zonelor nu este deci decît o altă formă de exprimare a legii lui Haüy.

Expresia analitică a raporturilor de așezare ale fețelor unui cristal. Din cele spuse pînă acum, rezultă că între diferitele fețe ale unui cristal există raporturi de așezare bine determinate. Aceste raporturi se pot exprima matematic în diferite forme.

Între cosinusurile directoare a două fețe există rapoarte raționale $h : k : l$. Dacă în egalitățile care dau relațiile dintre cosinusurile directoare și

parametrii unei fețe se înlocuiesc lungimile numerice cu indicii, ținînd seamă că $a_2 = ma_1$, $h = \frac{1}{m}$ și $\frac{d}{a_1} = \cos \psi_1'$ se obține:

$$\cos \psi' = \frac{d}{a_2} = h \frac{d}{a_1} \text{ sau } \cos \psi' = h \cos \psi'$$

$$\cos \psi_2' = \frac{d}{b_2} = k \frac{d}{b_1} \text{ sau } \cos \psi_2'' = k \cos \psi''$$

$$\cos \psi' = \frac{d}{c_2} = l \frac{d}{c_1} \text{ sau } \cos \psi_2'' = 1 \cos \psi_1'',$$

de unde:

$$\cos \psi_2' : \cos \psi_2'' : \cos \psi_2''' = h \cos \psi_1' : k \cos \psi_1''' : l \cos \psi_1''.$$

Ecuația unei fețe în funcție de h, k, l (indici). Fie fața PQR care taie axele de coordonate la distanțele ma_1, nb_1 și oc_1, exprimate în funcție de parametrii fundamentali. Ecuația acestei fețe este:

$$A_2x + B_2y + C_2z = K.$$

Dar:

$$A_2 = \frac{K}{a_2}; \; B_2 = \frac{K}{b_2}; \; C_2 = \frac{K}{c_2}, \text{ iar } a_2 = ma_1, \; b_2 = nb_1, \; c_2 = oc_1.$$

Deci ecuația poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{K}{ma_1} x + \frac{K}{nb_1} y + \frac{K}{oc_1} z = K,$$

sau, simplificînd și înlocuind lungimile numerice cu indicii:

$$h \frac{x}{a_1} + k \frac{y}{b_1} + l \frac{z}{c_1} = 1.$$

Dacă în locul unităților obișnuite se iau ca unități de măsură pe cele trei axe de coordonate parametrii fundamentali a_1, b_1, c_1, atunci $\frac{x}{a_1}, \frac{y}{b_1}, \frac{z}{c_1}$ reprezintă coordonatele X, Y, Z ale feței, iar ecuația feței devine:

$$hX + kY + lZ = 1,$$

sau, dacă fața trece prin origine:

$$hX + kY + lZ = 0.$$

Relațiile zonale pot fi și ele exprimate analitic. O zonă este definită dacă se cunoaște direcția axei de zonă, care este o muchie posibilă de cristal. Această direcție se poate raporta la un sistem de trei axe de coordonate ca și fețele unui cristal. Cum poziția absolută nu interesează în cazul mediilor omogene, se deplasează axa de zonă, respectiv muchia de cristal, pînă trece prin

originea celor trei axe de coordonate. Dacă se cunosc coordonatele unui punct de pe această muchie astfel deplasată, atunci muchia este determinată în direcția ei. Pot fi măsurate aceste coordonate cu unitatea de măsură a axei respective, adică cu parametrii $a_1 : b_1 : c_1$ ai feței fundamentale, așa cum s-a făcut în ecuația feței cu indicii (h, k, l), și se obțin valorile X, Y, Z, care se aduc la același numitor și se scriu sub formă de numere întregi u, v, w, care stau între ele în rapoarte egale cu raportul axial. Aceste cifre se numesc indicii muchiei sau ai axei de zonă și se scriu între paranteze mari $[uvw]$, *simbolul unei drepte*.

Relațiile dintre fețele unei zone între ele și cu axa lor de zonă sînt date prin formule matematice. Cu ajutorul acestor formule se pot calcula indicii tuturor fețelor din zonă.

1) Relația dintre o față din zonă și axa de zonă. Pentru ușurință, se deplasează și fața și axa paralel cu ele însele pînă trec prin originea axelor de coordonate.

Ecuația feței care trece prin origine s-a văzut că este:

$$hX + kY + lZ = 0, \tag{1}$$

în care (hkl) sînt indicii feței și X, Y, Z sînt coordonatele unui punct al feței raportate la unitățile de măsură ce stau între ele în raport axial.

Ecuația dreptei care trece prin origine este:

$$\frac{X}{u} = \frac{Y}{v} = \frac{Z}{w}, \tag{2}$$

în care u, v, w sînt indicii dreptei, iar X, Y, Z sînt coordonatele unui punct oarecare al dreptei (ca mai sus).

Pentru ca dreapta definită prin ecuația (2) să fie cuprinsă în planul definit prin ecuația (1), trebuie ca dreapta să mai aibă, afară de origine, încă un punct comun cu planul, și anume punctul de coordonate uvw. Ecuația (1) devine, în acest caz:

$$hu + kv + lw = 0. \tag{3}$$

Aceasta este condiția ca o dreaptă cu indicii $[uvw]$ să fie cuprinsă în planul (hkl) sau ca o față cu indicii (hkl) să aparțină unei zone a cărei axă este $[uvw]$.

2) Cu ajutorul ecuației (3) se pot face și alte deducții. Astfel, avînd două fețe cu indicii $(h_1k_1l_1)$ și $(h_2k_2l_2)$, se pot determina indicii zonei, ceea ce revine la condiția ca axa de zonă $[uvw]$ să fie cuprinsă în ambele fețe cu indicii dați. Pentru aceasta trebuie ca indicii să satisfacă ecuațiile celor două plane:

$$\begin{aligned} h_1u + k_1v + l_1w &= 0 \\ h_2u + k_2v + l_2w &= 0. \end{aligned}$$

Valorile necunoscutelor u, v și w sînt:

$$u = \begin{vmatrix} k_1l_1 \\ k_2l_2 \end{vmatrix} = k_1l_2 - k_2l_1; \qquad v = \begin{vmatrix} l_1h_1 \\ l_2h_2 \end{vmatrix} = l_1h_2 - l_2h_1;$$

$$w = \begin{vmatrix} h_1k_1 \\ h_2k_2 \end{vmatrix} = h_1k_2 - h_2k_1,$$

de unde $u : v : w = (k_1 l_2 - k_2 l_1) : (l_1 h_2 - l_2 h_1) : (h_1 k_2 - h_2 k_1)$.

3) Invers, dacă avem două zone cu indicii cunoscuți $[u_1 v_1 w_1]$ și $[u_2 v_2 w_2]$, se pot determina indicii feței (hkl) care se află la intersecția acestor două zone, ceea ce revine la condiția ca o față (hkl) să fie cuprinsă în două zone cu indicii dați.

Indicii feței vor trebui să satisfacă ecuațiile celor două zone:

$$u_1 h + v_1 k + w_1 l = 0$$
$$u_2 h + v_2 k + w_2 l = 0.$$

Valorile necunoscutelor h, k, l sînt următoarele:

$$h = v_1 w_2 - v_2 w_1; \qquad k = w_1 u_2 - w_2 u_1; \qquad l = u_1 v_2 - u_2 v_1,$$

de unde: $h : k : l = (v_1 w_2 - v_2 w_1) : (w_1 u_2 - w_2 u_1) : (u_1 v_2 - u_2 v_1)$.

4) Cunoscînd indicii a două fețe dintr-o zonă $[uvw]$, se pot calcula indicii tuturor fețelor cuprinse în această zonă, adunînd pe rînd ecuațiile fețelor. Astfel, fie ecuațiile fețelor cu indicii $(h_1 k_1 l_1)$ și $(h_2 k_2 l_2)$:

$$h_1 u + k_1 v + l_1 w = 0$$
$$h_2 u + k_2 v + l_2 w = 0$$

$$(h_1 + h_2)\, u + (k_1 + k_2)\, v + (l_1 + l_2)\, w = 0.$$

Astfel se obțin indicii unei noi fețe posibile ale aceleiași zone.

Adunînd ecuația acestei fețe noi cu una din ecuațiile primelor fețe, se obține iarăși o față nouă posibilă a zonei ș.a.m.d. Legea lui Haüy arată însă că numai fețele din prima derivație, care au indici mici, sînt fețe ce apar în natură, pe cînd fețele cu indici mai complicați, sînt rare sau nu există.

5) Cîteva exemple:

Fie două fețe (100) și (010); indicii muchiei dintre aceste două fețe vor fi:

$$u = 0.0 - 1.0 = 0$$
$$v = 0.0 - 0.1 = 0$$
$$w = 1.1 - 0.0 = 1,$$

deci: [001], care reprezintă simbolul axei Z.

În același mod se determină indicii celorlalte axe, care vor fi: [100] pentru axa X și [010] pentru axa Y.

Fața determinată de două muchii cu indicii [001] și [100] va avea indicii:

$$h = 0.0 - 0.1 = 0$$
$$k = 1.1 - 0.0 = 1$$
$$l = 0.0 - 1.0 = 0,$$

deci: (010).

Din indicii fețelor (001) și (100) se pot deduce indicii feței care se află în zonă cu ele, adunînd indicii celor două fețe:

$$h = 0 + 1 = 1$$
$$k = 0 + 0 = 0$$
$$l = 1 + 0 = 1,$$

deci: (101), care este o față nouă în zona definită prin celelalte două fețe date.

Tot astfel între fața (001) și noua față (101) există fața (102) în zonă cu primele etc.

Scanned with OKEN Scanner

6) Din toate aceste calcule rezultă numai numere întregi, ceea ce dovedește că fețele obținute prin deducție zonală au indici și coeficienți raționali și că deci legea zonelor nu este decît o formă de expresie a legii lui Haüy. În această lege este cuprinsă de altfel și legea constanței unghiurilor. Într-adevăr, poziția fețelor într-o zonă este riguros determinată prin legea zonelor; prin aceasta și înclinarea fețelor una față de alta este fixată, fiind constantă în anumite condiții fizico-chimice.

Definirea pozițiilor punctelor, direcțiilor și planelor într-o rețea. Pentru a putea descrie structura reticulară a unui cristal este necesar de știut cum se înseamnă poziția unui punct (atom, ion), respectiv cum se determină poziția unei drepte sau a unui plan reticular.

Se construiește paralelipipedul elementar al rețelei, definit prin direcția muchiilor și prin lungimea lor. Dacă se știe cum sînt așezate particulele constitutive ale cristalului în aceste paralelipipede elementare, atunci se cunoaște structura cristalului, deoarece rețeaua unui cristal constă din repetarea la infinit a paralelipipedelor elementare, care conțin toate punctele diferite ale motivului. Este deci suficient să fie precizată într-un paralelipiped elementar poziția punctelor care nu pot fi deduse unele din altele prin translații simple, egale cu lungimea parametrilor rețelei.

Pentru definirea pozițiilor unui punct, unei drepte sau unui plan reticular se aleg ca axe de coordonate axele cristalografice ale cristalului care sînt paralele cu muchiile paralelipipedului elementar al structurii reticulare.

Simbolul unui punct. Se alege ca origine a axelor de coordonate punctul de jos, stînga, din spate al paralelipipedului elementar al rețelei. Coordonatele unui punct se înseamnă cu x pentru axa OX, cu y pentru axa OY și cu z pentru axa OZ. Simbolul unui punct se scrie între paranteze duble și va fi de forma $\left[[xyz]\right]$. Simbolul punctului-origine va fi deci $\left[[000]\right]$. Toate celelalte puncte ale rețelei vor avea drept coordonate lungimile numerice corespunzătoare.

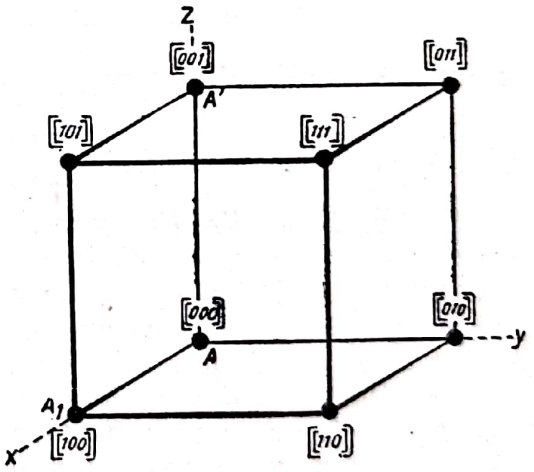


Fig. 41. Definirea simbolului punctelor pe o rețea.

Astfel, simbolurile punctelor situate în colțurile unui paralelipiped elementar vor fi $\left[[001]\right]$ pentru A', $\left[[100]\right]$ pentru A_1 etc. (fig. 41).

Toate aceste coordonate sînt identice cu $\left[[000]\right]$, punctele corespunzătoare fiind identice (analoge) cu A.

Simbolurile punctelor situate în interiorul sau în afara unui paralelipiped elementar vor avea forma $\left[[m + r,\ n + s,\ p + t]\right]$, în care $\left[[rst]\right]$ este simbolul colțurilor, iar m, n, p sînt fracții raționale sau mici.

Pentru determinarea lungimilor numerice se duc prin punctele considerate cîte trei plane paralele cu cîte două axe de coordonate și se măsoară lungimea interceptată de plane pe cele trei axe.

Fie, de exemplu, o rețea de paralelograme în care se ia direcția AA_1 drept axa OX și direcția AA' drept axă OZ, iar perpendicular pe această rețea se consideră axa OY (fig. 42). Un punct situat în centrul unui ochi al acestei rețele, de exemplu, $m = 1/2, n = 0$ și $o = 1/2$,

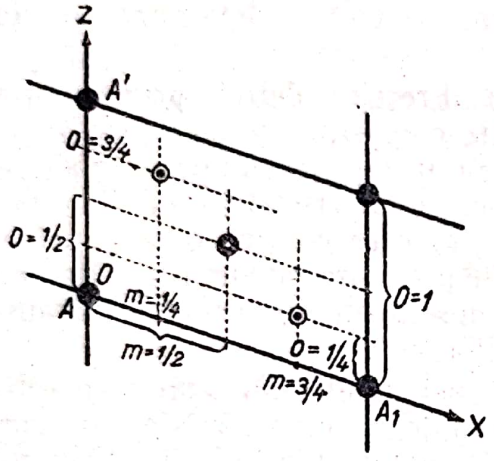


Fig. 42. Definirea simbolului punctelor din motivul rețelei.

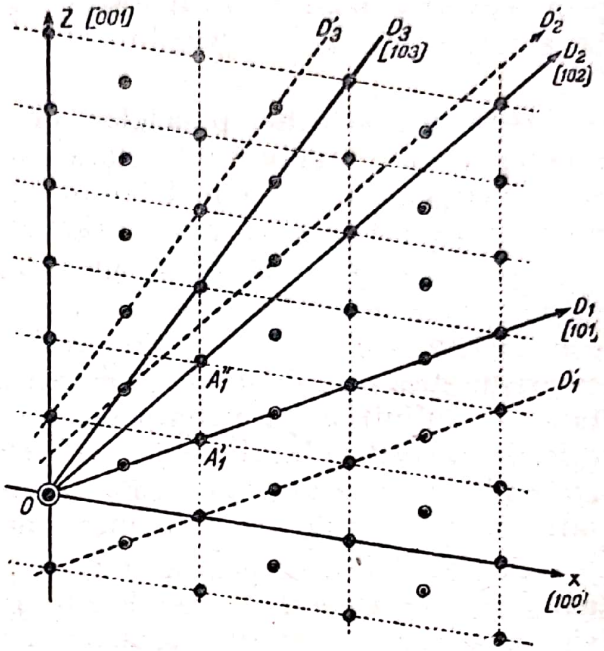


Fig. 43. Definirea simbolului unei direcții (șir reticular) dintr-o rețea.

va avea simbolul de forma $\left[\left[\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right]\right]$. Un alt punct situat la 1/4 din diagonala $A'A_1$ va avea simbolul $\left[\left[\frac{1}{4}\,0\,\frac{3}{4}\right]\right]$.

Simbolul unei direcții. În mod analog, se definește direcția unei drepte—șir reticular — într-o rețea dacă se cunosc coordonatele a două puncte de pe dreaptă. În medii omogene, direcțiile paralele fiind identice, se deplasează dreapta paralel pînă trece prin originea axelor de coordonate și se definește poziția unui punct de pe dreaptă. Într-o rețea de paralelograme cu aceleași caracteristici ca mai sus, dreapta D'_1, deplasată paralel în poziția D_1, care trece prin originea axelor de coordonate, va fi definită în direcția ei dacă se cunoaște raportul coordonatelor u, v și w ale punctului de pe dreaptă cel mai apropiat de origine (fig. 43). Simbolul dreptei se scrie în paranteze mari și va avea forma $[uvw]$. Așa, de exemplu, coordonatele punctului A'_1, cel mai apropiat de origine, fiind $u = 1$, $v = 0$ și $w = 1$, simbolul dreptei D_1 va fi [101]*. Tot astfel, simbolul dreptei D_2 cu punctul A''_1, de coordonate $u = 1$, $v = 0$ și $w = 2$, va fi [102]; dreapta D_3 va avea simbolul [103] etc.

* Se obține același simbol prin considerarea coordonatelor oricărui alt punct de pe dreaptă. De exemplu, dacă se iau coordonatele punctului A''_2, $u = 2$, $v = 0$, $w = 2$, rezultă prin simplificare tot simbolul [101].

Axele de coordonate (respectiv axele cristalografice) vor avea următoarele simboluri: axa OX, simbolul [100], un punct de pe această axă avînd coordonatele $u = 1$ sau un multiplu întreg de 1 (ceea ce este echivalent cu 1), $v = 0$ și $w = 0$; axa OY va avea simbolul [010] și axa OZ, simbolul [001].

Simbolul unui plan reticular. Poziția unui plan reticular este definită prin raportul indicilor (hkl) invers proporțional cu raportul distanțelor interceptate de acest plan pe axele cristalografice măsurate cu parametrii celor trei axe drept unități de măsură*.

Fie, de exemplu, aceeași rețea de paralelograme, definită ca mai sus prin axele OX și OZ, avînd parametrii rețelei a, respectiv c, în planul desenului și considerînd că axa OY, cu parametrul b, este perpendiculară pe planul desenului (fig. 44).

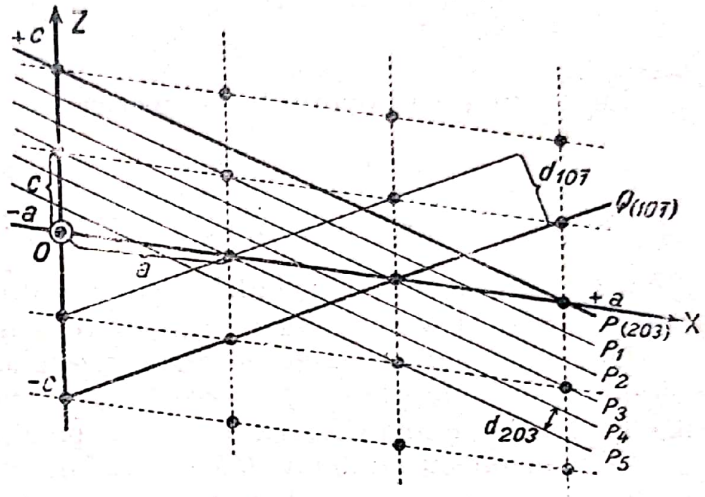


Fig. 44. Definirea simbolului unui plan reticular.

Fie P urma unui plan reticular perpendicular pe rețeaua plană definită de axele OX și OZ și paralelă cu axa cristalografică OY. Din desen se vede că planul P intersectează axele cristalografice la distanțele:

$3a$, pe axa OX

$\infty\, b$, paralel cu axa OY

$2c$, pe axa OZ.

Se duc planele reticulare P_1, P_2, P_3 etc. paralele cu planul P către origine și care cuprind atomii vecini cu acest plan. Parametrii lor sînt respectiv:

	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5
Pe axa OX ...	$5/2a$ ...	$2a$ ...	$3/2a$ ...	$1a$ ...	$1/2a$
Pe axa OY ...	∞b ...	∞b ...	∞b ...	∞b ...	∞b
Pe axa OZ ...	$5/3c$ ...	$4/3c$ ...	$1c$ ...	$2/3c$ ...	$1/3c$.

Poziția acestei serii de plane reticulare paralele în raport cu axele cristalografice date este determinată prin raportul parametrilor care, pentru plane paralele, este constant.

* Este vorba de parametrii șirurilor reticulare corespunzătoare celor trei axe cristalografice.

Dînd factori comuni parametrii fundamentali, rămîne raportul lungimilor numerice $m : n : o$:

$$\overset{P}{3 : \infty : 2} = \overset{P_1}{5/2 : \infty : 5/3} = \overset{P_2}{2 : \infty : 4/3} = \overset{P_3}{3/2 : \infty : 1} =$$

$$= \overset{P_4}{1 : \infty : 2/3} = \overset{P_5}{1/2 : \infty : 1/3}.$$

Luînd inversii lungimilor numerice:

$$\frac{1}{3} : \frac{1}{\infty} : \frac{1}{2} = \frac{2}{5} : \frac{1}{\infty} : \frac{3}{5} = \frac{1}{2} : \frac{1}{\infty} : \frac{3}{4} = \frac{2}{3} : \frac{1}{\infty} : \frac{1}{1} = \frac{1}{1} : \frac{1}{\infty} : \frac{3}{2} = \frac{2}{1} : \frac{1}{\infty} : \frac{3}{1},$$

eliminînd numitorii și simplificînd, rezultă indicii (203), care constituie *simbolul* (*hkl*) al întregii serii de plane reticulare paralele cu P.

Din toată această serie de plane reticulare cel mai apropiat de originea coordonatelor este planul P_5, care interceptează pe axele cristalografice segmentele: $1/2a$ pe axa OX, $1/0$ $(= \infty)b$ pe axa OY și $1/3c$ pe axa OZ.

Comparînd cu simbolul (*hkl*) = (203), se observă că cei mai mici parametri pe care o serie de plane reticulare de simbol (*hkl*) le taie pe cele trei axe cristalografice sînt:

$$\frac{1}{h}a, \frac{1}{k}b \text{ și } \frac{1}{l}c.$$

Rezultă că o serie de plane reticulare paralele de simbol (*hkl*) = (203) împart parametrul a în h părți (= 2), parametrul b în k părți (= 0) și parametrul c în l părți (= 3). Echidistanța unei serii paralele de plane reticulare de simbol (*hkl*) este determinată și se înseamnă prin d_{hkl}.

Din acest exemplu se deduce că *se poate citi simbolul unei serii de plane reticulare paralele direct din rețea, numărînd intersecțiile parametrilor a, b și c cu sistemul* (*hkl*) *de plane reticulare paralele.*

Alt exemplu: fața Q taie pe axa X distanța $2a$, este paralelă cu axa Y $(= \infty b)$ și taie axa Z în $\bar{2}c$; raportul $m : n : o = 2 : \infty : \bar{2} = 1 : \infty : \bar{1}$, iar simbolul feței va fi $(10\bar{1})$.

3. Metode de reprezentare grafică a cristalelor (proiecții cristalografice)

Studiind legea lui Haüy și relațiile matematice care decurg din ea, s-a văzut că între unghiurile fețelor unui cristal, pe de o parte, și relația axială, relațiile zonale și felul indicilor fețelor, pe de alta, sînt relații bine definite. Cunoscînd unghiurile și relația axială $a : b : c$ ale unei specii minerale date, se poate calcula unghiul dintre două fețe ai căror indici sînt $(h_1k_1l_1)$ și $(h_2k_2l_2)$. Și invers: din cunoașterea cîtorva unghiuri dintre fețele unui cristal se poate deduce relația axială și celelalte constante ale cristalului. Calcularea constantelor cristalografice din unghiurile fețelor se poate face prin metode tri-

gonometrice, prin analiza vectorială, prin geometria analitică sau prin metode grafice.

Metodele cele mai comode uzitate în calculele constantelor cristalografice și care constituie în același timp un ajutor prețios în studiul cristalografic sînt proiecțiile. Ele permit, în primul rînd, o reprezentare grafică a cristalului, din care se poate citi cu ușurință simetria lui, și, în al doilea rînd, ajută la o rezolvare lesnicioasă a problemelor de calcul cristalografic.

Se cunosc mai multe feluri de proiecții. Alegerea metodei de proiecție cea mai potrivită depinde de scopul urmărit.

Proiecția perspectivă. Pentru a avea o imagine a cristalului care să redea înfățișarea lui exterioară, se poate întrebuința proiecția perspectivă.

Se proiectează cristalul pe un plan cu ajutorul unui fascicul de raze plecînd dintr-un punct vizual situat la infinit. Aceasta este *perspectiva paralelă* (proiecția axonometrică), care poate fi înclinată sau ortogonală (aceasta putînd fi verticală sau orizontală), după cum razele sînt oblice sau perpendiculare pe planul de proiecție. Cristalele se desenează de obicei în perspectivă înclinată, ca, de exemplu, în figura 22. Uneori se întrebuințează și perspectiva ortogonală pentru a scoate în evidență relațiile zonale la cristalele cu multe fețe (v. fig. 39).

Cu ajutorul acestor proiecții se obține o imagine a cristalului care cuprinde numai o parte din fețe și muchii. Relațiile zonale dintre fețe se recunosc cu ușurință, deoarece muchiile paralele de pe cristal rămîn tot paralele și în proiecție. Dar și muchiile neparalele se proiectează după linii paralele, dacă sînt cuprinse în plane paralele, acestea din urmă fiind perpendiculare pe planul de proiecție.

În schimb, perspectivele au dezavantajul că nu redau unghiurile dintre fețe în mărimea lor adevărată, cînd nu se proiectează pe planuri paralele cu aceste unghiuri.

Proiecțiile substituante. Relațiile unghiulare dintre fețe sînt însă constante de primă importanță pentru definirea unui cristal. De aceea se preferă alte metode de proiecție, care, neglijînd forma exterioară a cristalului, au marele avantaj de a păstra valoarea unghiurilor și dau totodată posibilitatea de a reprezenta toate fețele și muchiile unui cristal, scoțînd în același timp în evidență și relațiile zonale și simetria cristalului. Acestea sînt proiecțiile substituante. În aceste proiecții o față (care are două dimensiuni) este substituită printr-o linie (o singură dimensiune) sau chiar un punct. Proiecțiile substituante sînt deci de două feluri: substituiri de gradul I, sau proiecții liniare, și substituiri de gradul II, sau proiecții polare.

Proiecțiile liniare sînt proiecția eutigrafică și proiecția ciclografică, mai puțin întrebuințate și asupra cărora nu se va insista, iar cele polare sînt proiecțiile sferică, gnomonică și stereografică.

Metoda de proiecție cea mai folosită și cea mai practică este *proiecția stereografică*, care va fi tratată mai detaliat. Ea are marele avantaj că permite evaluarea cu ușurință a unghiurilor dintre fețele cristalului și, pe de altă parte, redă în mod foarte intuitiv simetria cristalului. Proiecția stereografică constă de fapt din două proiecții: proiecția sferică combinată cu proiecția acesteia pe planul ecuatorial al sferei.

Scanned with OKEN Scanner

Proiecția sferică. În această metodă, suprafața de proiecție este o sferă, în centrul căreia se consideră așezat cristalul care urmează a fi proiectat. Se așază cristalul în așa fel încît originea axelor lui cristalografice să coincidă cu centrul sferei, iar axa Z să fie verticală.

Se duce normala din centrul sferei la una din fețele cristalului și se prelungește această normală pînă atinge sfera în punctul P. Acest punct este *polul feței* considerate. Construind astfel normalele la toate fețele cristalului și prelungindu-le pînă la sferă, se obțin polii tuturor fețelor cristalului (fig. 45).

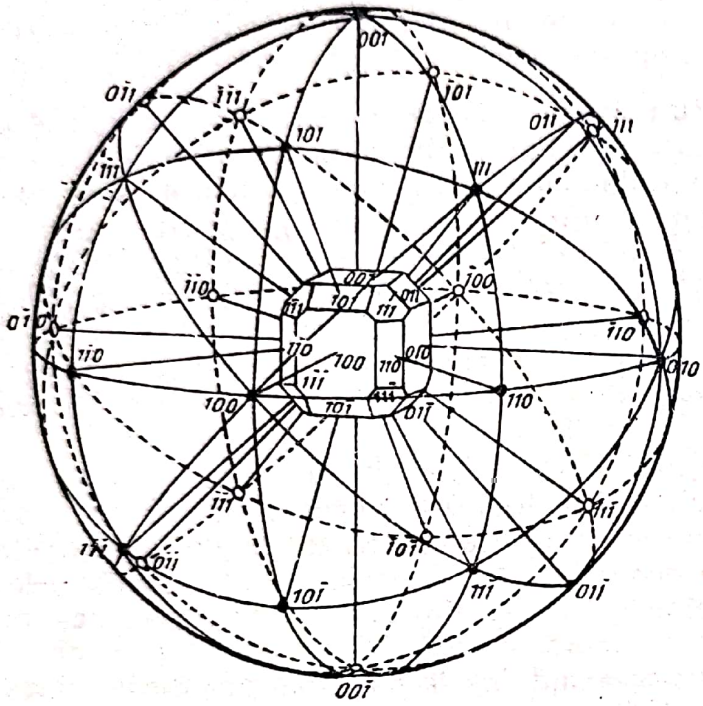


Fig. 45. Proiecția sferică a unui cristal.

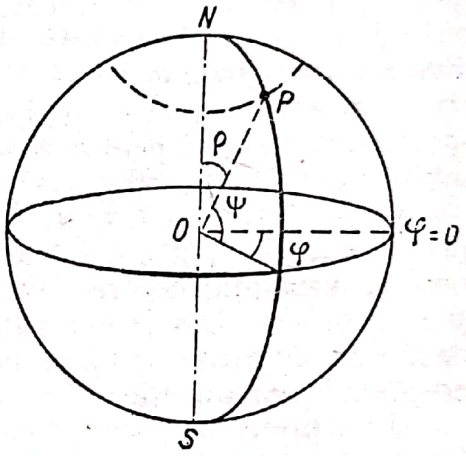


Fig. 46. Coordonatele sferice ale polului unei fețe de cristal.

Poziția unei fețe este caracterizată prin poziția polului ei pe sferă. Poziția unui pol pe sferă este determinată prin două unghiuri, care sînt coordonatele sferice ale feței respective (fig. 46).

a) unghiul ρ, făcut de normala feței corespunzătoare cu axa N-S a ferei și care se măsoară pe meridianul polului dat: acesta este complementul unghiului ψ, latitudinea polului considerat, și se mai numește și *distanța polară*;

b) unghiul φ, dintre meridianul ce cuprinde normala și un plan meridian fix luat ca origine: acesta este *longitudinea polului* și se măsoară pe paralelul ce trece prin polul dat sau pe ecuator.

Polii fețelor sînt așezați între ei la distanțe unghiulare egale cu unghiurile normalelor, care sînt suplimentele unghiurilor dintre fețe. Acești poli sînt deci grupați între ei pe sferă ca și normalele, deci ca și fețele. Unghiul normalelor a două fețe poate fi măsurat prin arcul de cerc mare cuprins între polii celor două fețe.

Pentru a obține proiecția unei zone de fețe pe sferă se duc din centru normalele la toate fețele unei zone. Cum fețele unei zone sînt paralele cu axa de zonă care trece prin centrul cristalului, normalele la fețele tautozonale

sînt cuprinse într-un plan perpendicular pe axa de zonă, deci pe toate feţele zonei. Acest plan trecînd prin centrul sferei, taie sfera după un cerc mare. De aici rezultă că polii feţelor tautozonale sînt aşezaţi pe un cerc mare de sferă (fig. 47). Dacă se împarte acest cerc în 360°, se pot citi unghiurile dintre normalele feţelor (unghiul exterior al feţelor) direct din poziţia polilor.

Tot astfel, unghiul a două muchii (două axe de zonă) este dat de unghiul dintre două cercuri mari de pe sferă. Polul care se află la intersecţia a două cercuri mari reprezintă o faţă care aparţine în acelaşi timp la două zone.

Dacă se iau în considerare zonele determinate de trei axe rectangulare şi se proiectează pe sferă, se obţin trei cercuri mari, care împart sfera în opt octante. Feţe de forma (*hkl*) se vor proiecta în unul din aceste octante după poziţia pe care o au faţă de axele de coordonate şi care se traduce în semnul pozitiv sau negativ al indicilor (fig. 48).

Proiecţia sferică poate fi simplificată fie raportînd-o la un plan de proiecţie tangent la sferă — proiecţia gnomonică, fie la planul ecuatorial al sferei — proiecţia stereografică.

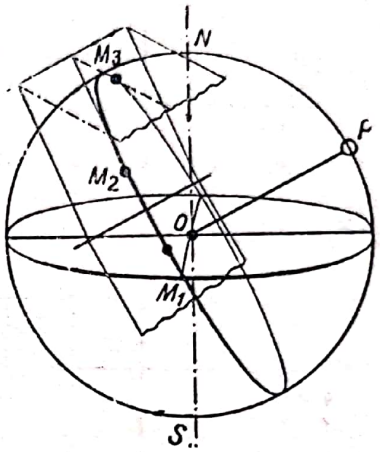


Fig. 47. Proiecţia unei zone de feţe pe sfera de proiecţie este un cerc mare de sferă: M_1, M_2, M_3 — polii feţelor din zonă; P — polul axei de zonă.

Proiecţia gnomonică. Pentru a proiecta feţele unui cristal după această metodă de proiecţie, se stabileşte ca plan de proiecţie planul tangent la sferă în polul ei nord, se consideră centrul sferei de proiecţie O ca punct vizual şi se prelungesc toate normalele feţelor cristalului dincolo de polii de pe sferă pînă la planul de proiecţie (fig. 49).

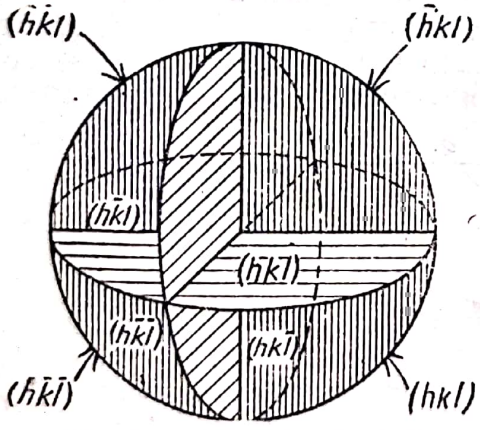


Fig. 48. Octantele sferei de proiecţie.

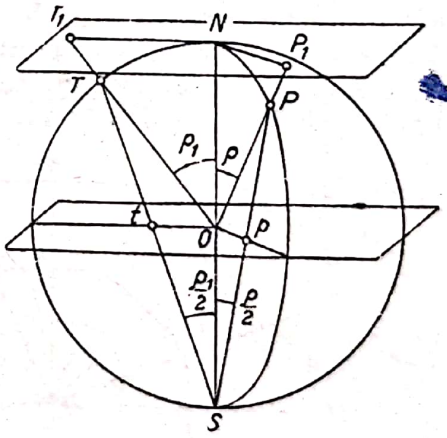


Fig. 49. Relaţiile dintre proiecţia sferică (P), proiecţia gnomonică (P_1) şi proiecţia stereografică (p) a unei feţe.

Această metodă de proiecţie are avantaje şi dezavantaje. Astfel, unghiul normalelor cu axa N-S, unghiul ρ, fiind un unghi la centru, este — aşa cum se va vedea mai jos — dublul unghiului înscris corespunzător polului stereografic,

încît polii feţelor grupate în partea superioară a unui cristal vor fi mai distanţaţi între ei în proiecţia gnomonică, dînd o imagine mai clară decît în proiecţia stereografică sau ortogonală (fig. 50). În schimb, polii feţelor mai înclinate, cu distanţa polară mare, se vor proiecta foarte departe de centru, ceea ce este incomod, fiind nevoie de un desen foarte mare. Feţele al căror unghi ρ este 90° se notează prin săgeţi paralele cu direcţia normalei (fig. 51). În proiecţia gnomonică se reprezintă numai o jumătate a cristalului.

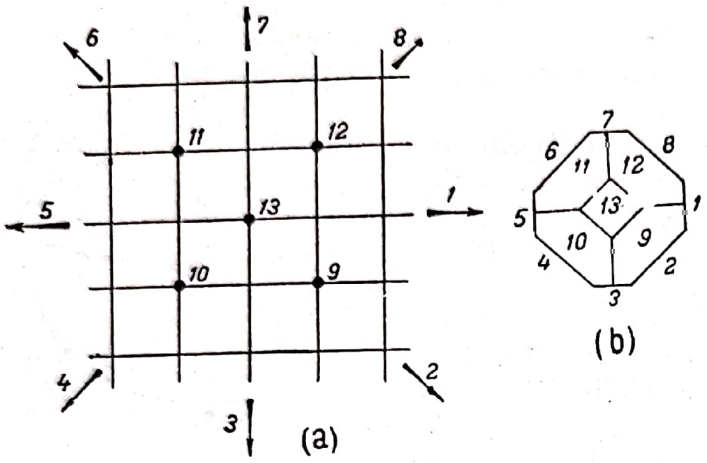


Fig. 50. Proiecţia feţelor unui cristal de vesuvian: *a* — proiecţia gnomonică; *b* — proiecţia ortogonală.

Proiecţia stereografică. În această metodă de proiecţie se foloseşte ca plan de proiecţie planul ecuatorial al sferei de proiecţie. Această proiecţie plană este mai practică şi oferă în acelaşi timp toate avantajele cerute unei astfel de metode grafice. Unul din marile avantaje oferite de această metodă de proiecţie este faptul că unghiurile dintre feţe se proiectează în adevărata lor mărime.

Pentru a transpune proiecţia sferică în proiecţie stereografică, adică pe planul ei ecuatorial, se procedează în modul următor (fig. 52): se ia polul *S* al sferei de proiecţie drept *punct vizual* (*V*) şi se uneşte acest punct cu polul uneia din feţele cristalului, de exemplu cu polul *P*. Raza vizuală *VP* intersectează planul de proiecţie în *p*. Punctul *p* este proiecţia stereografică a polului *P*, adică a feţei de cristal corespunzătoare polului *P*. La fel se obţine proiecţia stereografică *q*, *t* etc., a tuturor celorlalţi poli *Q*, *T* etc. situaţi

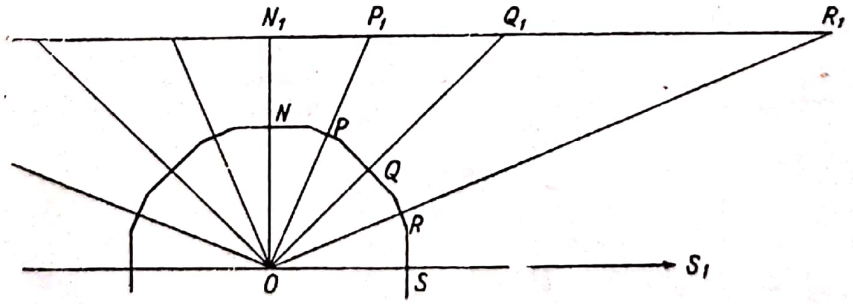


Fig. 51. Construirea proiecţiei gnomonice a feţelor unui cristal.

în emisfera de nord a sferei de proiecţie. Cercul ecuatorial, fiind intersecţia sferei de proiecţie cu planul de proiecţie, se confundă cu proiecţia lui, care este deci tot un cerc, şi se numeşte *cercul fundamental*. Toţi polii situaţi pe cercul ecuatorial rămîn pe loc în proiecţia stereografică. Aceştia sînt polii feţelor din zona paralelă cu axa verticală (*OZ*) a cristalului.

Scanned with OKEN Scanner

Faţa bazală, care este perpendiculară pe axa Z şi care în proiecţia sferică îşi avea proiecţia în polul N al sferei, se proiectează stereografic în centrul cercului fundamental.

Feţele din emisfera de nord, înclinate pe planul de proiecţie, îşi au proiecţia stereografică în interiorul cercului fundamental, şi anume cu cît înclinarea feţei în raport cu planul de proiecţie este mai mică, cu atît unghiul ρ (al normalei cu axa verticală) este mai mic, prin urmare cu atît distanţa polară este mai mică, şi polul feţei este mai apropiat de centrul proiecţiei şi invers. În primul caz, cum s-a arătat mai sus, proiecţia gnomonică este mai clară.

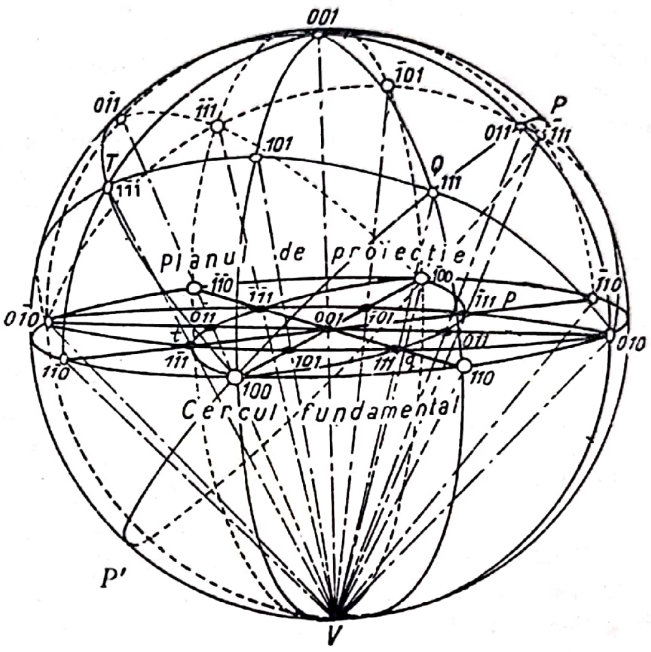


Fig. 52. Construirea proiecţiei stereografice a feţelor unui cristal din proiecţia lor sferică.

Într-adevăr, dacă se face o secţiune verticală prin sfera de proiecţie (fig. 53, *a*), care să treacă prin polul feţei, se observă că unghiul la centru ρ al normalei cu axa N—S, adică unghiul NOP, este dublul unghiului înscris NVP făcut de raza vizuală respectivă cu aceeaşi axă, avînd ca măsură acelaşi arc de cerc. Depărtarea polului stereografic de centrul cercului fundamental este dată prin relaţia $Op = r \operatorname{tg} \frac{\rho}{2}$ (ce se deduce din triunghiul OVp); ea este mai mică decît distanţa NP_1 a polului feţei în

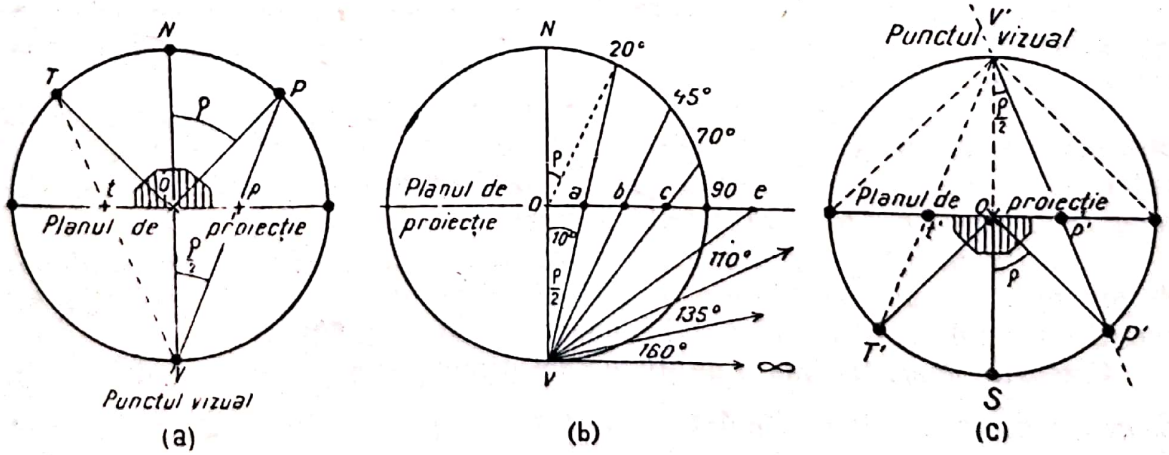


Fig. 53. Principiul proiecţiei stereografice. Proiectarea feţelor unui cristal:
a — din partea superioară a cristalului; *b* — din partea inferioară (prin punctul vizual de jos); *c* — din partea inferioară a cristalului (prin schimbarea punctului vizual).

proiecția gnomonică (v. fig. 49). Dacă $\rho = 90°$, atunci distanța Op devine egală cu raza, iar polul feței se situează pe cercul fundamental.

Fețele ai căror poli în proiecția sferică erau situați în emisfera de sud se proiectează în afara cercului fundamental, și anume cu atît mai departe de centru cu cît înclinarea feței este mai mică față de planul fundamental, adică cu cît polul de pe sferă e mai aproape de polul sud. Fața care își are proiecția sferică în polul sud, adică în punctul vizual, își va avea polul stereografic la infinit (fig. 53, *b*).

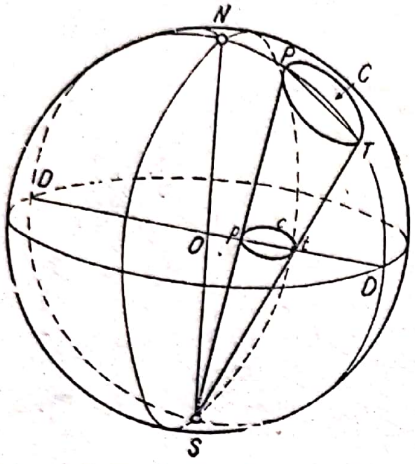


Fig. 54. Proiecția stereografică a unui cerc de pe sferă este tot un cerc (cazul general).

Pentru a evita acest neajuns, pentru polii situați în emisfera de sud a proiecției sferice, se alege drept punct vizual polul nord. În felul acesta, proiecția stereografică a polilor din emisfera de sud, adică a fețelor din jumătatea de jos a cristalului, va fi cuprinsă tot în interiorul cercului fundamental (fig. 53, *c*). Pentru a deosebi cele două categorii de poli, se vor întrebuința semne diferite, și anume se vor însemna prin semnul + polii din emisfera de nord și printr-un cerc mic O polii din emisfera de sud.

Proiecția stereografică a unei drepte este tot un punct. Se deplasează dreapta paralel cu ea însăși pînă trece prin centrul sferei de proiecție. Se prelungește dreapta pînă înțeapă sfera într-un punct, care apoi se proiectează stereografic pe planul ecuatorial ca și polul feței perpendiculare pe dreapta considerată.

Proiecția stereografică a unui cerc de pe sferă este în general tot un cerc, atît în cazul cercurilor mici (fig. 54) cît și în cazul cercurilor mari (v. fig. 52, de exemplu, cercul PP'). Aceasta se demonstrează cu ajutorul unei teoreme din geometrie: secțiunea antiparalelă a unui con oblic SPT cu baza circulară C este un cerc c (fig. 54).

Proiecția stereografică a paralelelor de pe sferă, adică a cercurilor de egală latitudine, se face după un sistem de cercuri concentrice cu cercul ecuatorial (v. fig. 56 și 57).

Excepție fac cercurile care trec prin punctul vizual. Razele vizuale duse la punctele situate pe aceste cercuri se află toate în planele cercurilor respective. Intersecția unui astfel de plan cu planul de proiecție, adică proiecția stereografică a cercului respectiv, este o dreaptă.

În cazul meridianelor sferei, adică al cercurilor mari normale pe planul de proiecție și care trec toate prin polul N și polul S al sferei, proiecția lor este chiar un diametru al cercului fundamental (v. fig. 52).

Cercurile mari înclinate pe planul de proiecție se proiectează după arce de cerc a căror înălțime este dată de relația $d = r \operatorname{tg} \frac{\rho}{2}$. În cazul special cînd cercul mare este înclinat cu 45° față de cercul de proiecție, ca și planele P de la cub, se dovedește grafic că proiecția lui este un arc de cerc mare cu centrul

la capătul opus al diametrului perpendicular pe coarda respectivă și a cărui rază este egală cu latura unui pătrat înscris, $r\sqrt{2}$ (fig. 55).

Făcînd proiecția stereografică a meridianelor și paralelelor sferei de proiecție, se obține o rețea polară, numită *rețeaua lui Boldîrev* (fig. 56), cu ajutorul căreia se poate fixa cu ușurință poziția unui punct (pol) de pe sferă, deci poziția unei fețe de cristal, dacă se cunoaște longitudinea și distanța polară a acelui punct, adică unghiurile φ și ρ ale normalei la față, date prin măsurătorile goniometrice. Se alege unul din meridianele proiectate ca meridian de origine (0°). Începînd de la acest meridian, se citește pe cercul fundamental, în sensul acelor de ceasornic, numărul de grade al unghiului φ (longitudinea). Meridianul corespunzător unghiului φ cuprinde polul căutat, care se află pe proiecția paralelei corespunzătoare

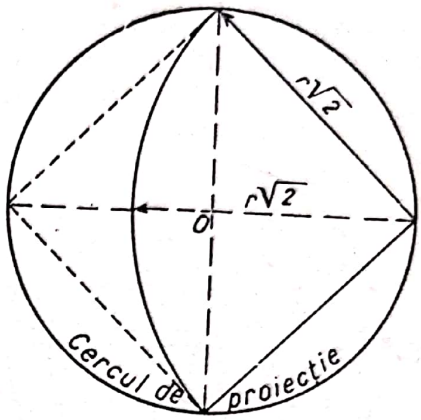


Fig. 55. Proiecția stereografică a unui cerc mare înclinat cu 45° față de planul de proiecție.

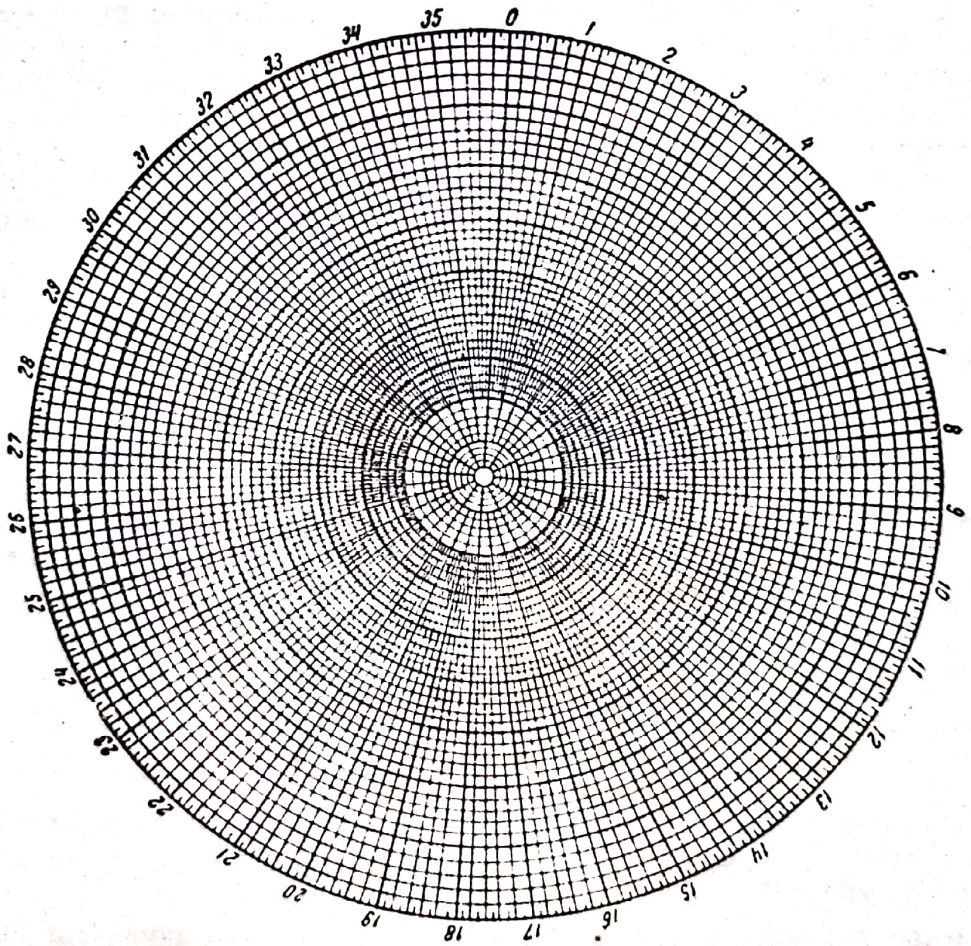


Fig. 56. Rețeaua lui Boldîrev.

unghiului ρ (fig. 57). S-a văzut că distanța polară d, de la centrul proiecției, a polului stereografic p căutat este dată de relația $d = r \operatorname{tg} \frac{\rho}{2}$ (care se poate calcula), ρ fiind complementul latitudinii.

Se poate afla deci poziția polului dat prin valorile φ și ρ, dacă se raportează aceste valori, în felul de mai sus, pe canevasul lui Boldîrev, în care sînt proiectate vertical toate meridianele din 2° în 2°. Marginea acestui canevas este gradată din 2° în 2°, de la 0° la 360°; pe această margine se citesc longitudinile. Distanțele polare se citesc de-a lungul diametrelor canevasului, gradate și ele din 2° în 2°, începînd din centru (0°) pînă la cercul fundamental (90°); pe aceste diametre se citesc unghiurile ρ, complementele latitudinilor. Pe canevasul astfel construit se pot proiecta toate fețele cristalului.

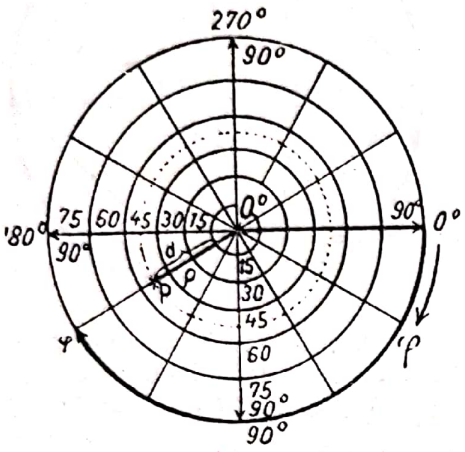


Fig. 57. Proiectarea unei fețe pe canevasul lui Boldîrev.

Cînd se va studia simetria cristalului, se va vedea că în felul acesta se pot proiecta și elementele de simetrie. Pentru aceasta, ele se deplasează paralel, pînă trec prin centrul de proiecție. Axele de simetrie se reprezintă prin puncte, ca și normalele fețelor, iar planele de simetrie (care pe sfera de proiecție se proiectează prin cercuri, ca și zonele cristalografice), dacă sînt verticale, se proiectează după diametrele cercului de proiecție, dacă sînt oblice, după arce de cerc, iar în cazul unui plan orizontal, proiecția lui coincide cu cercul fundamental. Centrul de simetrie coincide cu centrul de proiecție.

În figura 58, *c* este reprodusă proiecția stereografică a elementelor de simetrie și a fețelor cristalului reprezentat în figura 58 *a*, *b*, în proiecție perspectivă înclinată și verticală (în figurile 45 și 52 este arătat modul de construcție a proiecției sferice și a proiecției stereografice ale aceluiași cristal).

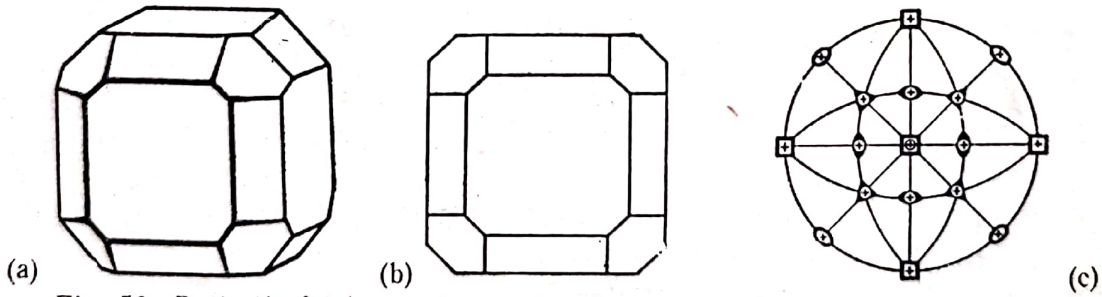


Fig. 58. Proiecția fețelor și elementelor de simetrie ale unui cristal cubic: *a* — oblică; *b* — ortogonală; *c* — stereografică.

Avînd proiecția stereografică a elementelor de simetrie ale cristalului și proiecția fețelor cristalului, obținem o imagine fidelă a tuturor relațiilor geometrice ale cristalului.

Rețeaua lui Vulf. Pentru a afla unghiul pe care-l fac două fețe ale căror proiecții stereografice se cunosc, se proiectează cercul mare corespunzător zonei

acestor fețe și se gradează, pentru a se putea citi direct unghiul dintre polii fețelor. Acest lucru se poate face cu ușurință dacă se întrebuințează un al doilea canevas, numit rețeaua lui Vulf (fig. 59), cu ajutorul căreia se pot rezolva pe

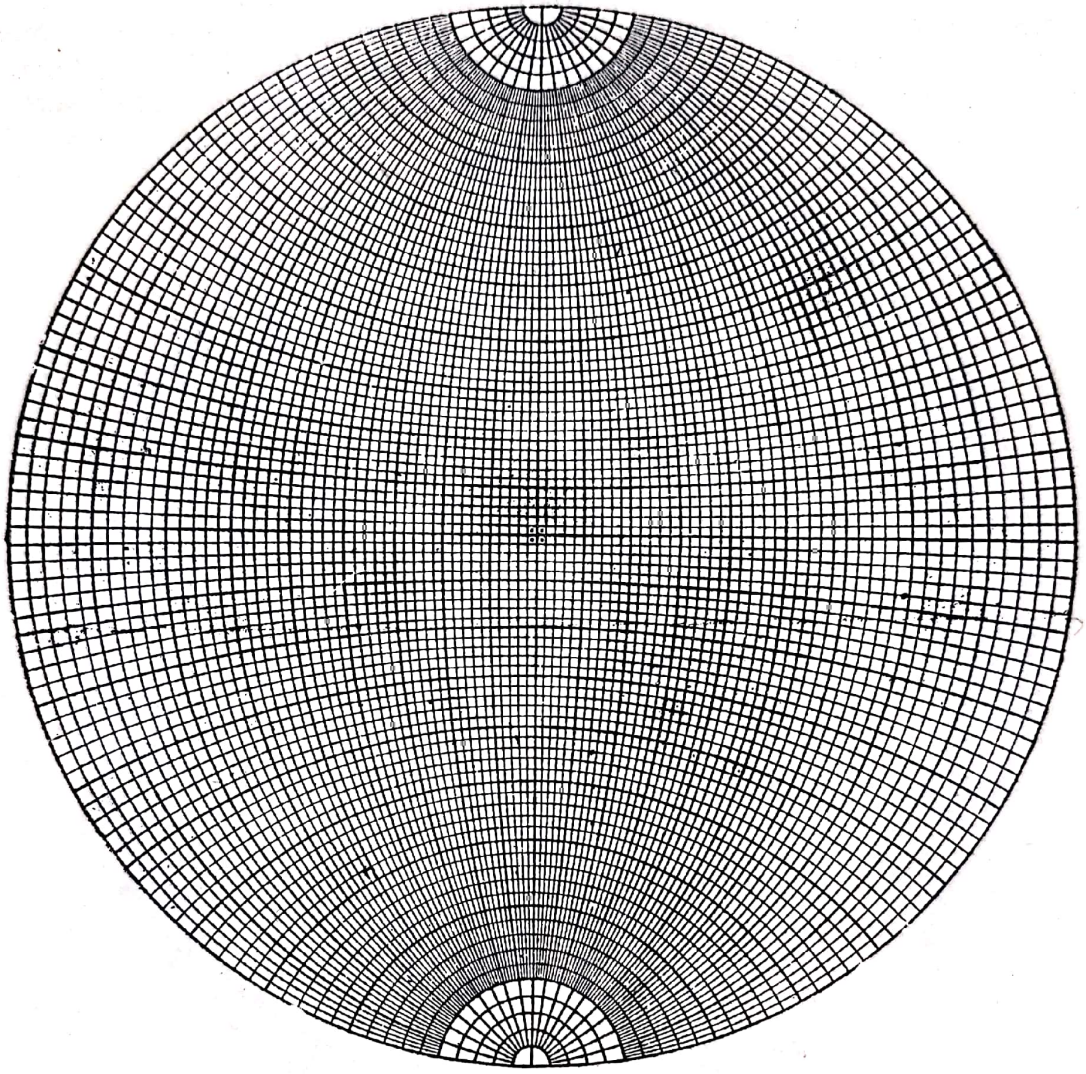


Fig. 59. Rețeaua lui Vulf.

cale grafică problemele de cristalografie geometrică și fizică. Rețeaua lui Vulf este tot o proiecție stereografică a sferei de proiecție, avînd însă planul de proiecție un cerc meridian. Ea se construiește în felul următor:

Se trasează pe sferă toate meridianele și paralelele din 2° în 2°. Se întoarce sfera cu 90°, în așa fel încît diametrul $N-S$ să fie orizontal, și anume să coincidă cu axa cristalografică X, și se aduce unul din meridianele sferei să coincidă cu planul de proiecție orizontal. În cazul acesta, planul ecuatorial al sferei este vertical, și anume coincide cu planul axelor Y și Z al cristalului.

Se proiectează în această poziție toate meridianele și paralelele sferei pe planul meridianului ales ca plan de proiecție, avînd în vedere că punctul vizual este punctul cel mai sudic al cercului ecuatorial al sferei.

Scanned with OKEN Scanner

Diametrul $N—S$ al sferei coincide cu proiecția sa, care este diametrul orizontal $N—S$ al planului de proiecție. Meridianul vertical se proiectează chiar în diametrul $N—S$, iar meridianul orizontal, în cercul fundamental al proiecției.

Celelalte meridiane care sînt înclinate față de planul de proiecție se vor proiecta după cercuri care trec prin capetele diametrului $N—S$ și care intersectează diametrul orizontal $E—V$ al planului de proiecție la o distanță proporțională cu tangenta unghiului ρ dintre meridianul respectiv și meridianul vertical.

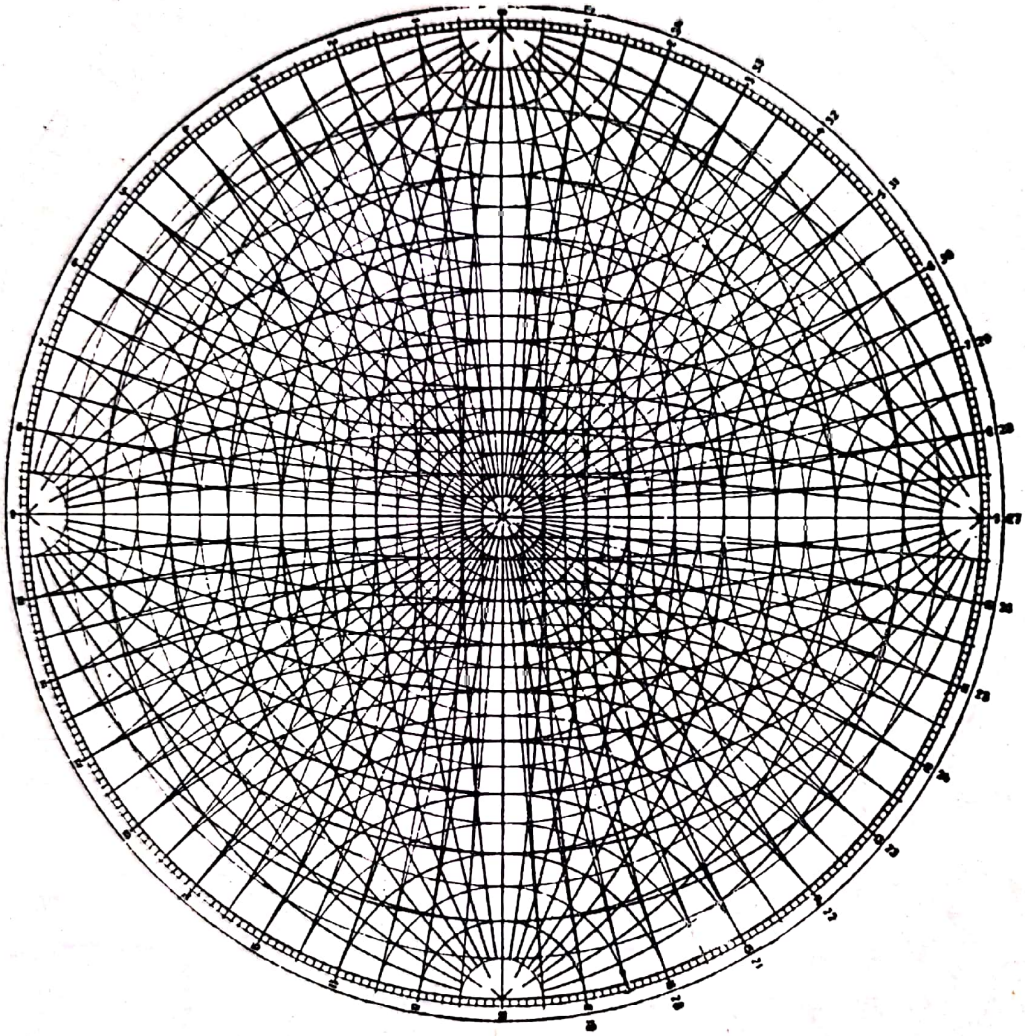


Fig. 60. Rețeaua lui Feodorov.

Paralelele, cercurile de egală latitudine, sînt toate perpendiculare pe axa $N—S$, deci pe planul de proiecție și pe toate meridianele. Cercul ecuatorial se proiectează în diametrul $E—V$ al proiecției. Celelalte cercuri fiind perpendiculare pe toate meridianele, proiecțiile lor vor fi traiectoriile ortogonale ale meridianelor, unghiurile fiind păstrate în mărimea lor și în proiecție.

Se obține astfel o rețea de tip ecuatorial asemănătoare cu proiecția unei jumătăți a globului pămîntesc văzut lateral (fig. 59). Ea se confecționează cu diametrul de 20 cm și are meridianele și paralelele proiectate din 2° în 2°. Pe cercul fundamental, care se gradează de la 0—360°, se citesc valorile φ, iar

pe cele două diametre *N*—*S* și *E*—*V*, gradate de la centru spre periferie de la 0—90°, se citesc valorile ρ (complementul latitudinii).

Mai menționăm *rețeaua lui Feodorov* (fig. 60), constituită prin suprapunerea unei rețele polare Boldîrev cu două rețele ecuatoriale Vulf, rotite una față de alta cu 90° și avînd diviziunile din 5° în 5°, și *rețeaua lui Schmidt* (fig. 61), folosită în cristalografie și în analiza petrotectonică.

Rezolvarea unor probleme cristalografice cu ajutorul rețelei lui Vulf. Pentru a lucra cu rețeaua lui Vulf se folosește o foaie de calc pe care se însemnă cu

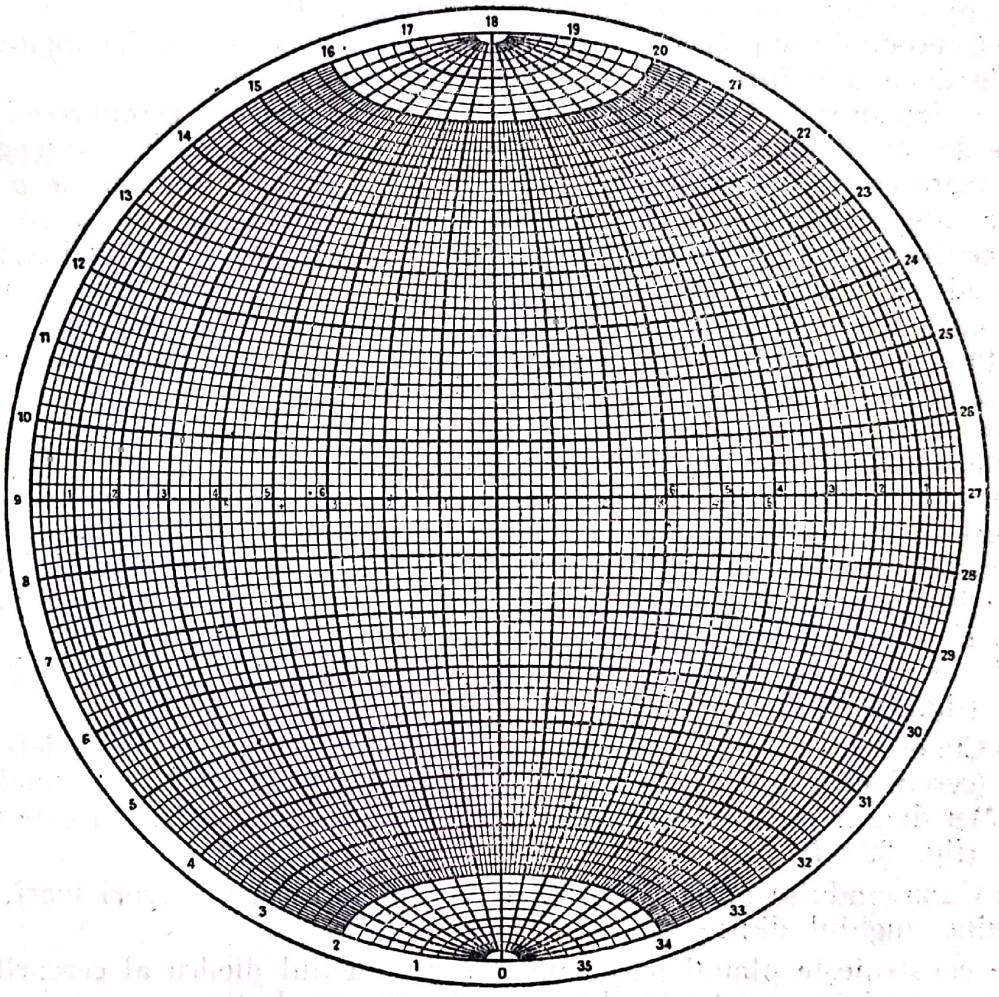


Fig. 61. Rețeaua lui Schmidt.

o cruciuliță centrul rețelei ca origine a distanțelor polare ρ și o linioară la capătul de est al diametrului *E*—*V* al rețelei ca origine pentru longitudinile φ. Se desenează de asemenea pe calc cercul fundamental. Cînd se lucrează cu rețeaua lui Vulf, se fac toate proiecțiile numai pe foaia de calc, folosită ca și rețeaua polară a lui Boldîrev.

1) Cea mai simplă problemă ce se pune este aceea de a construi proiecția stereografică a unei direcții (de exemplu, normala unei fețe) cunoscînd coordonatele ei sferice φ și ρ. Pentru aceasta, se citește, prin transparență, pe cercul fundamental al rețelei lui Vulf, numărul de grade φ de la originea meridianelor în sensul acelor de ceasornic (v. fig. 57) și se notează, pe cercul de

proiecție al calculului, intersecția meridianului corespunzător unghiului φ (fig. 62, *a*). Rotim calcul concentric cu rețeaua lui Vulf pînă suprapunem punctul notat cu capătul unuia din diametrele rețelei. Pe acest diametru se citește, de la centru, numărul de grade corespunzător distanței polare ρ și se notează poziția pe calc a polului căutat (fig. 62, *b*). Se readuce calcul în poziția inițială.

Invers, cunoscînd proiecția stereografică a unei direcții, se pot citi cu ușurință coordonatele ei sferice, întîi ρ, pe unul din diametrele rețelei, apoi φ, pe cercul fundamental, aducînd calcul în poziția 0°.

2) Cunoscîndu-se polii *a* și *b* a două fețe de cristal, să se afle unghiul ce-l fac cele două fețe între ele.

Polii fețelor se află pe proiecția unui cerc mare, care este cercul zonei determinate de cele două fețe. În loc să se construiască în proiecție stereografică cercul mare ce trece prin cei doi poli, e suficient să se însemne pe o hîrtie de calc, preparată ca mai sus, poziția celor doi poli *a* și *b* și să se suprapună, centrat, calcul pe canevasul lui Vulf. Se învîrtește calcul pînă ce polii *a* și *b* cad pe proiecția unui meridian al rețelei. Numărul de cercuri paralele care intersectează meridianul între cele două puncte *a* și *b* dau distanța unghiulară dintre normalele corespunzătoare, iar suplimentul lui este unghiul fețelor respective (fig. 62, *c*).

3) Cunoscîndu-se proiecția unui cerc mare, cerc de zonă, să se afle proiecția normalei pe acest cerc, adică polul axei de zonă.

Se suprapune calcul cu proiecția cercului mare peste rețeaua lui Vulf și se rotește calcul pînă cînd cercul coincide cu unul din meridianele rețelei.

Normala cercului, axa de zonă, va fi deci normala acestui meridian și se va afla în planul ecuatorial al rețelei, iar proiecția acestei normale pe diametrul *E*—*V* al rețelei. Se trasează deci acest diametru și se numără pe el, începînd de la meridian, 90 de diviziuni. Se află astfel polul axei de zonă căutat (fig. 62, *d*).

4) Cunoscîndu-se polul unui cerc (polul unei axe de zonă), să se determine cercul (cercul de zonă). Se așază polul pe diametrul ecuatorial al rețelei lui Vulf. Meridianul care intersectează la 90° de pol acest diametru este cercul căutat (fig. 62, *d*).

5) Cunoscîndu-se proiecția a două zone definite prin cercuri mari, să se determine unghiul dintre ele.

Se construiește planul perpendicular pe unghiul diedru al cercurilor de zonă, măsurînd din punctul lor de intersecție *P* arce de 90° pe ambele cercuri zonale. Prin punctele *a* și *b* astfel obținute se duce un meridian al rețelei Vulf (cercul de zonă al polului *P*). Arcul *ab* este măsura unghiului căutat (fig. 62, *e*).

6) Cunoscîndu-se polul unei fețe, să se determine locul geometric al tuturor fețelor care fac un unghi dat cu fața cunoscută (adică cercul de zonă).

Pe sfera de proiecție, locul geometric este un cerc. Proiecția acestui cerc pe planul fundamental va fi tot un cerc în interiorul căruia se va afla proiecția polului dat, care nu cade totdeauna în centrul proiecției cercului de pe sferă.

Se așază polul *P* pe diametrul *N*—*S* al rețelei lui Vulf. Din *P* se măsoară în ambele direcții pe acest diametru numărul de grade dat. Se obțin două

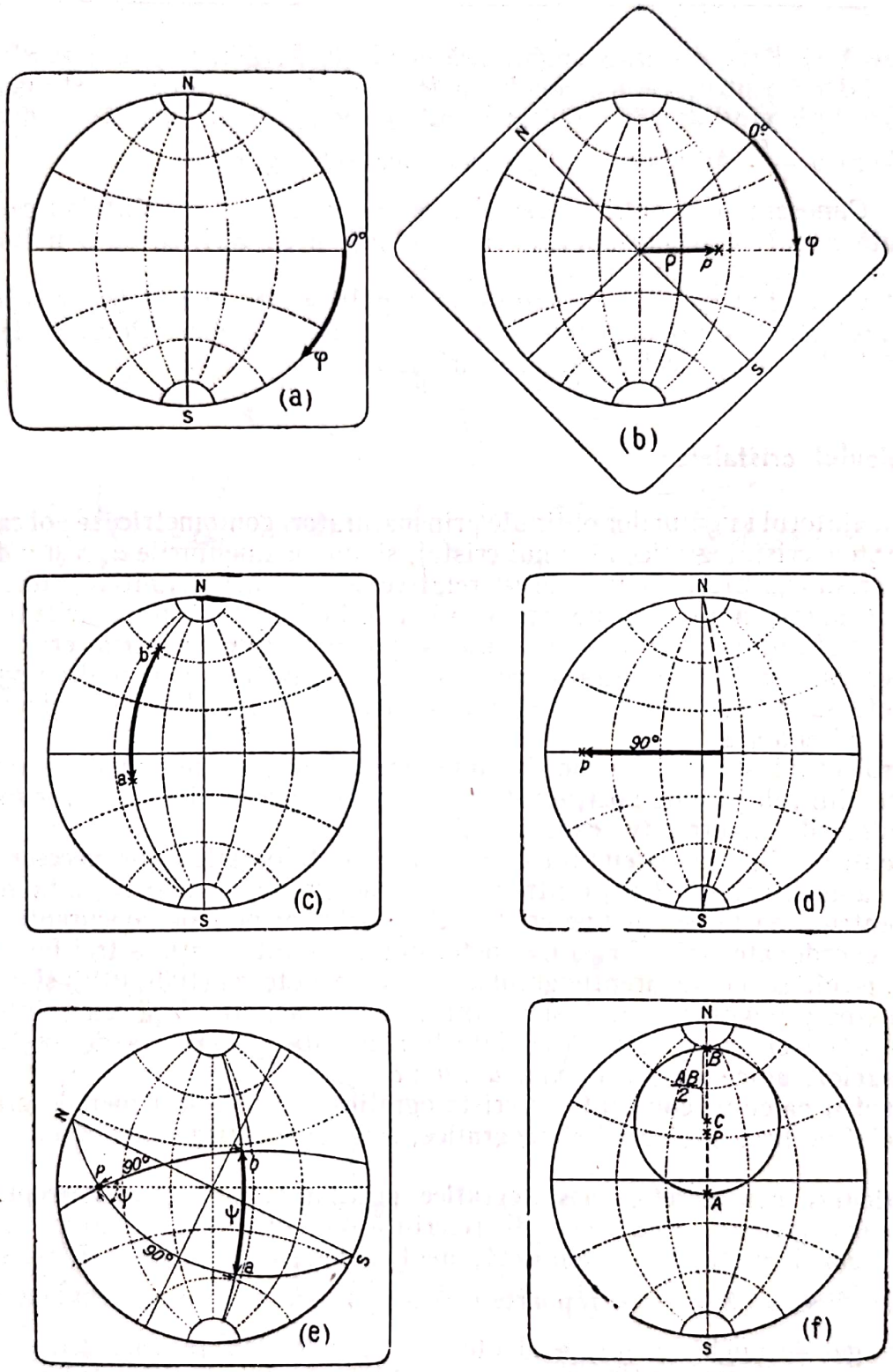


Fig. 62. Operaţii cu reţeaua lui Vulf:

a, *b*, — construirea proiecţiei stereografice a unei feţe de cristal cu ajutorul unghiurilor φ şi ρ; *c* — aflarea unghiului dintre două feţe; *d* — aflarea polului axei unei zone date; *e* — aflarea unghiului diedru a două zone; *f* — locul geometric al feţelor ce fac un unghi dat cu o anumită faţă.

Scanned with OKEN Scanner

puncte A și B la distanță unghiulară egală de P. Din mijlocul acestei distanțe AB ca centru, care coincide cu P numai în cazul cînd acesta coincide cu centrul planului de proiecție sau se află pe cercul fundamental, se duce un cerc de rază $\frac{AB}{2}$. Acesta e locul geometric căutat (fig. 62, *f*).

7) Cunoscîndu-se polii a trei fețe, să se verifice dacă sînt tautozonale. Se caută cercul mare corespunzător la două fețe și se verifică dacă polul celei de-a treia fețe este situat pe același cerc.

8) Cunoscînd două zone definite prin polii a cîte două fețe, să se determine proiecția (polul) unei fețe ce se află în ambele zone. Polul acelei fețe se află la intersecția celor două cercuri de zonă.

4. Calculul cristalelor

Cu ajutorul unghiurilor obținute prin măsurători goniometrice se pot calcula constantele cristalografice ale unui cristal, și anume unghiurile α, β și γ dintre axele cristalografice, dimensiunile relative ale formei primitive, adică raportele axiale $a_0 : b_0 : c_0$ sub forma $a : 1 : c$ (luînd $b = 1$) și simbolurile tuturor fețelor cristalului (hkl); de asemenea se poate deduce simetria cristalelor.

Pentru aceasta este însă necesar să se măsoare întîi cît mai multe unghiuri între fețe, să se determine coordonatele sferice ale normalelor fețelor și unghiurile lor directoare.

Proiectînd stereografic polii fețelor cristalului, ne putem da seama de simetrie din relațiile de poziție între proiecțiile fețelor, din care vor rezulta elementele de simetrie (v. cap. următor).

Pentru definirea sistemului de referință cristalografică este necesar să se cunoască unghiurile α, β și γ dintre axele cristalografice și raportul axial $a : b : c$.

Pentru aceasta, se aleg pe cristal trei muchii principale concurente drept axe de coordonate, OX, OY și OZ, determinate de intersecția a trei fețe principale, pe cît se poate dreptunghiulare, care se notează (100), (010) și (001) și care definesc unghiurile α, β și γ dintre axe; o a patra față, care intersectează toate trei axele, se ia drept față fundamentală (111): ea definește metrica axelor, adică raportul axial $a : b : c$.

Pentru calculul constantelor cristalografice se pot folosi metode grafice, în special pe baza proiecției stereografice, sau metode trigonometrice.

Calculul constantelor cristalografice cu ajutorul proiecției stereografice. 1) În cazul general, cînd axele de referință fac între ele unghiuri diferite de 90°, cazul cristalelor *triclinice**, pentru determinarea celor 5 constante caracteristice, α, β și γ și rapoartele $\frac{a}{b}$ și $\frac{c}{b}$, este necesar să se cunoască un număr egal de unghiuri independente între ele. Luînd în considerare coordonatele fețelor (100), (010), (001) și (111)**, măsurate cu ajutorul goniome-

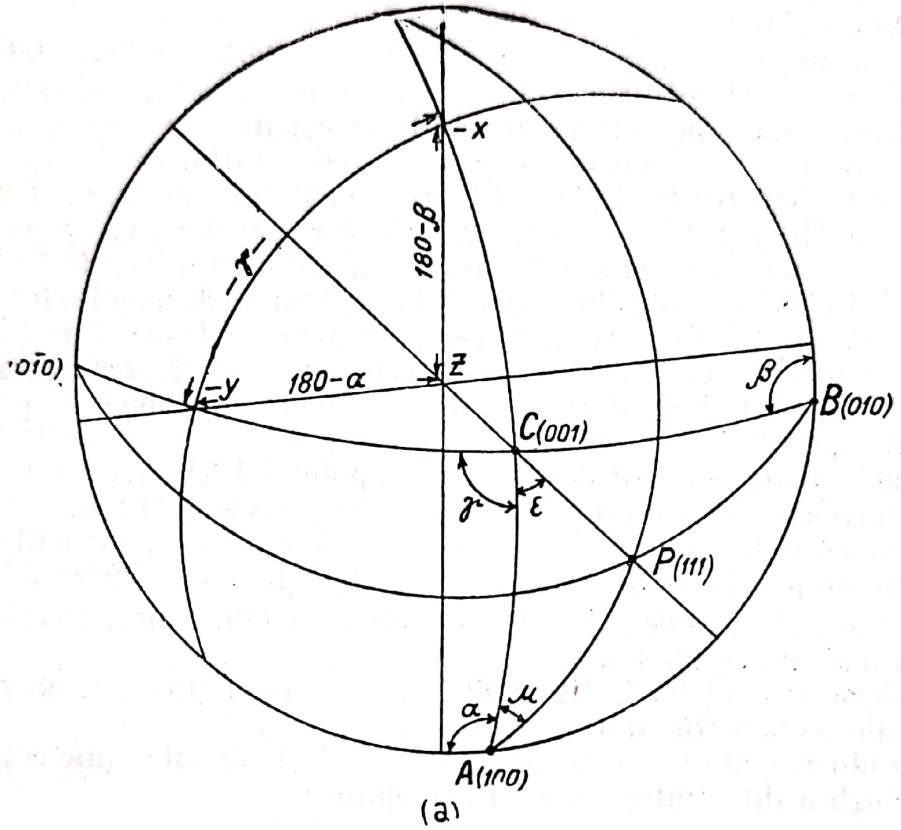
* v. subcapitolul C.5. — Sistemele cristalografice.

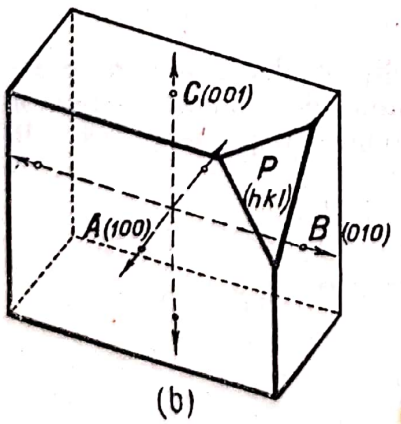
** Care au fost alese ca fețe principale pentru definirea sistemului de axe de coordonate și metrica cristalului respectiv. [Reamintim că măsurătorile goniometrice dau unghiurile normalelor fețelor care sînt suplimentare unghiurilor diedre (interioare) ale fețelor].

Scanned with OKEN Scanner

trului teodolit, şi considerînd zona (100) : (010), aşezată vertical, construim proiecţia stereografică a feţelor procedînd în felul următor (fig. 63):

Se ia ca plan de proiecţie planul zonal ce cuprinde normalele feţelor (010) şi (100).





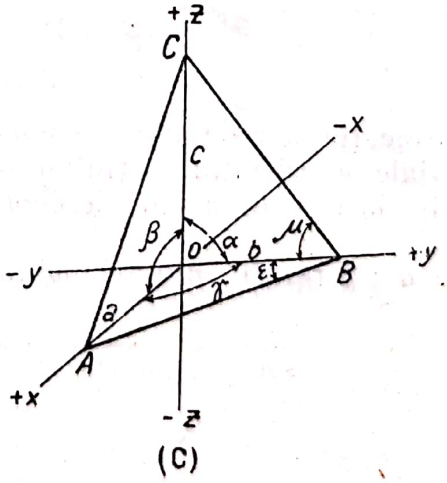


Fig. 63. Calculul cristalelor triclinice:

a — proiecţia stereografică a elementelor cristalografice necesare calculării constantelor caracteristice ale cristalelor triclinice; *b* — forma primitivă a sistemului triclinic cu feţele ce determină unghiurile necesare pentru calculul constantelor cristalografice; *c* — unghiurile necesare pentru calculul relaţiei axiale la cristalele triclinice.

Axa cristalografică principală OZ, fiind considerată în poziţie verticală, se proiectează în centrul cercului de proiecţie, iar proiecţiile polilor feţelor (100) şi (010) situate în zona axei OZ [001] se proiectează pe cercul fundamental în poziţii date de coordonatele lor sferice.

Celelalte două feţe (001) şi (111) se proiectează cu ajutorul canevasului lui Boldîrev (p. 63).

Dacă dispunem de măsurătorile unghiurilor dintre feţele cristalului, proiectarea feţelor (100) şi (010) se face de asemenea în zona verticală, poziţia feţei (010) fiind luată pe diametrul $E—V$, la capătul lui de E, iar poziţia feţei (100) rezultă din valoarea unghiului (100) : (010).

Pentru proiectarea feţei (001) se folosesc unghiurile pe care le face această faţă cu feţele (100) şi (010). Pentru aceasta, se construieşte cu ajutorul reţelei Vulf locul punctelor care se află la distanţa unghiulară măsurată (100) : (001) de la polul A al feţei (100) şi locul punctelor distanţate de unghiul (010) : (001) de la polul B al feţei (010). Se caută cercurile paralele de rază corespunzătoare unghiului respectiv, cu centrele în A, respectiv în B (caz particular al problemei 5, p. 68). La intersecţia celor două cercuri mici se proiectează polul C al feţei (001).

În mod analog se construieşte proiecţia polului P al feţei (111) din măsurile unghiurilor ce le face aceasta cu două din planele deja proiectate.

Pentru proiectarea axei X, care este axa de zonă a feţelor (001) şi (010), se construieşte polul cercului de zonă ce trece prin polii feţelor (010), (001) şi (010), iar axa Y, axa de zonă a feţelor (001) şi (100), se proiectează în polul cercului zonal al acestor feţe.

Din dispoziţia feţelor în figura 63, *a* rezultă că în proiecţie apar capetele negative ale axelor OX şi OY.

Determinarea grafică a unghiurilor $z\bar{x}$, $z\bar{y}$ şi $\bar{x}\bar{y}$ este suficientă pentru calculul unghiurilor dintre axele cristalografice:

$$\alpha = 180° - \sphericalangle z\bar{y}$$
$$\beta = 180° - \sphericalangle z\bar{x}$$
$$\gamma = \sphericalangle \bar{x}\bar{y}.$$

Din proiecţia stereografică se pot obţine elementele necesare calculului relaţiei axiale a cristalului, ţinînd seama de relaţiile trigonometrice din triunghiurile la centrul axelor de coordonate în planele AOC, BOC şi AOB (fig. 63, *c*).

Relaţia $a : b$ rezultă din triunghiul AOB:

$$\frac{a}{\sin \varepsilon} = \frac{b}{\sin 180° - (\gamma + \varepsilon)} = \frac{b}{\sin (\gamma + \varepsilon)},$$

de unde:

$$\frac{a}{b} = \frac{\sin \varepsilon}{\sin (\gamma + \varepsilon)}.$$

Relaţia $c : b$ se obţine din triunghiul BOC:

$$\frac{c}{\sin \mu} = \frac{b}{\sin 180° - (\alpha + \mu)} = \frac{b}{\sin (\alpha + \mu)},$$

de unde:

$$\frac{c}{b} = \frac{\sin \mu}{\sin (\alpha + \mu)}.$$

Unghiurile α, β și γ fiind calculate mai sus, rămîne să fie determinate unghiurile ε și μ, fapt realizabil tot din proiecția stereografică.

ε este unghiul dintre axele de zonă OB și AB, adică în proiecție stereografică unghiul dintre zonele definite de fețele (001) și (100), respectiv fețele (001) și (111);

μ este unghiul axelor OB și CB ale zonelor de fețe (001) : (100) și (100) : (111).

Aceste unghiuri pot fi ușor determinate din proiecția stereografică a zonelor respective, construind cercul mare corespunzător punctului de intersecție a proiecției celor două zone luat ca pol (problema 5, p. 68).

Pentru o față oarecare cu simbol (hkl), ai cărei parametri pe cele trei axe de coordonate sînt $\frac{a}{h}$, $\frac{b}{k}$, $\frac{c}{l}$ (p. 48 și . 56), relațiile de mai sus pot fi scrise sub forma:

$$\frac{a}{b} \cdot \frac{h}{k} = \frac{\sin \varepsilon}{\sin (\gamma + \varepsilon)} \quad \text{și} \quad \frac{c}{b} \cdot \frac{l}{k} = \frac{\sin \mu}{\sin (\alpha + \mu)},$$

de unde rezultă modul de calcul al indicilor h, k, l, cunoscînd poziția feței.

2) În cazurile particulare, cînd unghiurile axelor de referință devin, în parte sau în total, drepte și cînd parametrii fundamentali devin egali, numărul de valori unghiulare necesar pentru calculul constantelor cristalografice se reduce. Astfel (fig. 64, *a—d*):

La cristalele *monoclinice*, unghiurile α și γ fiind egale cu 90°, rămîn de determinat numai trei constante specifice:

unghiul β

relația $\frac{a}{b} = \frac{\sin \varepsilon}{\sin (\gamma + \varepsilon)} = \operatorname{tg} \varepsilon$

relația $\frac{c}{b} = \frac{\sin \mu}{\sin (\alpha + \mu)} = \operatorname{tg} \mu.$

La cristalele *rombice*, toate unghiurile dintre axele cristalografice fiind egale cu 90°, se cer numai două constante specifice:

raportul $\frac{a}{b} = \operatorname{tg} \varepsilon = \operatorname{tg} \sphericalangle (100) : (110)$ și

raportul $\frac{c}{b} = \operatorname{tg} \mu = \operatorname{tg} \sphericalangle (001) : (011).$

La cristalele *pătratice*, cu axele cristalografice perpendiculare între ele, iar raportul $a : b$ fiind egal cu 1, trebuie determinată o singură constantă specifică:

raportul $\frac{c}{b} = \operatorname{tg} \mu = \operatorname{tg} \sphericalangle (001) : (011).$

În cazul cristalelor *cubice*, cu axele cristalografice trirectangulare și parametrii axiali egali, rămîne să se stabilească numai indicii fețelor din rapoartele $\frac{h}{k} = \text{tg}\,\varepsilon$ și $\frac{l}{k} = \text{tg}\,\mu$.

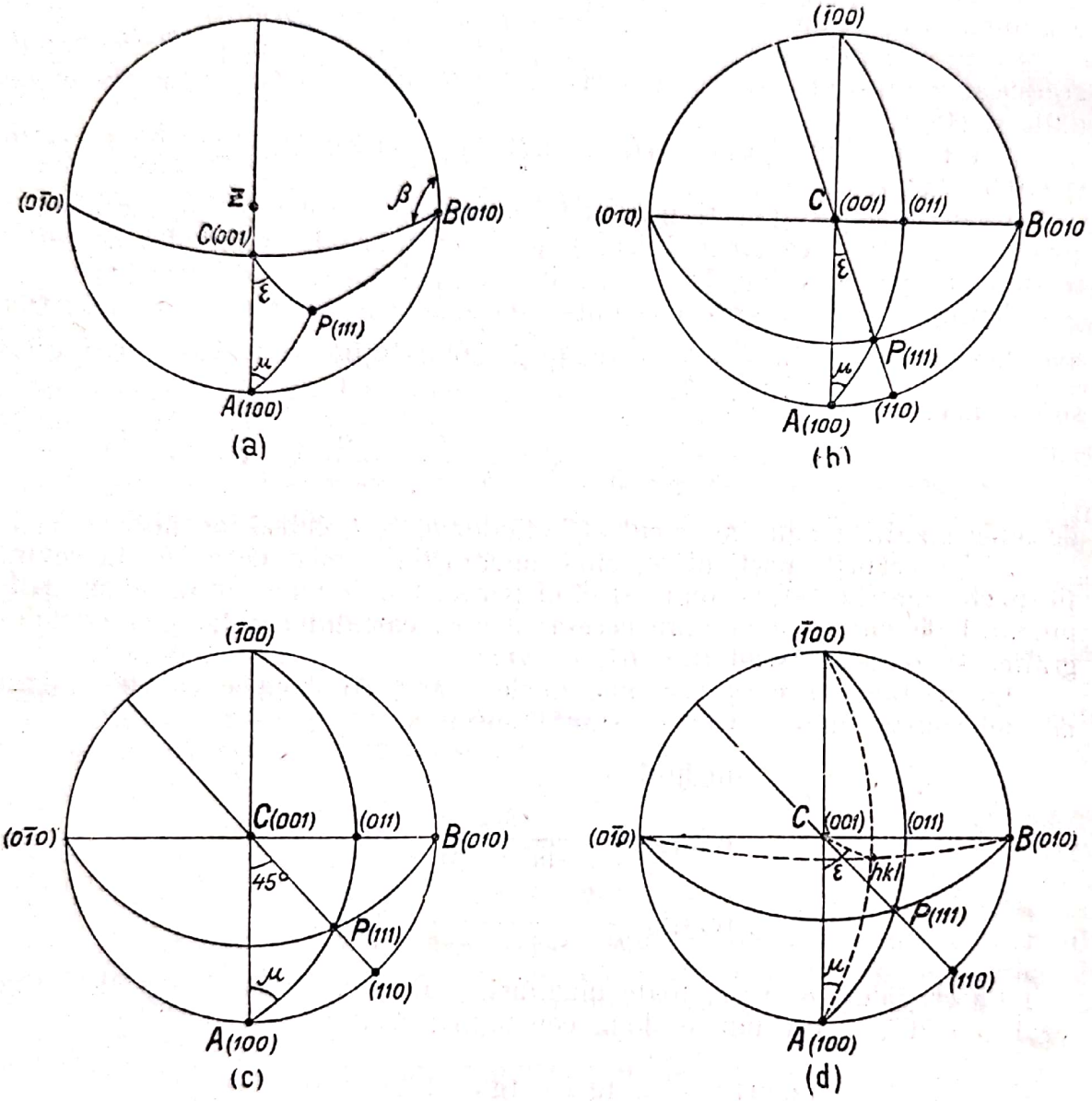


Fig. 64. Proiecția stereografică a elementelor cristalografice necesare calculării constantelor caracteristice ale cristalelor:
a — monoclinice; *b* — rombice; *c* — pătratice; *d* — cubice.

Calcule trigonometrice. *a)* Pentru calcularea unghiurilor α, β și γ trebuie cunoscute cele trei unghiuri dintre fețele *A* (100), *B* (010) și *C* (001), ce se obțin tot din proiecția stereografică, pe arcele *AB*, *BC* și *AC*, construită prin proiectarea coordonatelor sferice ale normalelor fețelor (v. fig. 63).

Se folosesc formulele:

$$\cos(180° - \alpha) = \frac{\cos BC - \cos AB \cdot \cos AC}{\sin AB \cdot \sin AC}$$

$$\cos(180° - \beta) = \frac{\cos AC - \cos AB \cdot \cos BC}{\sin AB \cdot \sin BC}$$

$$\cos(180° - \gamma) = \frac{\cos AB - \cos BC \cdot \cos AC}{\sin BC \cdot \sin AC}.$$

b) Pentru calculul relației axiale ale unei fețe $P_{(hkl)}$ sînt necesare încă două unghiuri, care fixează poziția fețelor $P_{(hkl)}$, de exemplu, unghiurile AP dintre fețele (100) și (111) și CP dintre fețele (001) și (111). Pentru aceasta, se ia în considerare triunghiul sferic ACP, din care se calculează unghiurile ε și μ conform relațiilor de trigonometrie sferică:

$$\cos \varepsilon = \frac{\cos AP - \cos AC \cdot \cos CP}{\sin AC \cdot \sin CP}$$

$$\cos \mu = \frac{\cos CP - \cos AC \cdot \cos AP}{\sin AC \cdot \sin AP}.$$

C. Simetria cristalelor

Forma geometrică a cristalelor nu este suficientă pentru a deosebi între ele diferitele minerale, deoarece chiar unul și același mineral se poate prezenta sub forme poliedrice foarte variate. Dacă se privește cu atenție un poliedru cristalin, se observă însă o anumită regularitate geometrică în dispoziția elementelor formei poliedrice, un anumit ritm în arhitectura exterioară a cristalului, care variază după specia minerală considerată. Acest ritm exterior se traduce în repetarea sau așezarea regulată a componentelor de același fel ale formei externe. *Repetarea regulată a elementelor identice ale formei poliedrice este o proprietate foarte importantă a cristalelor și se numește simetria cristalului.*

Dacă se iau o serie de cristale de calcit, care prezintă forme foarte variate, din care cîteva sînt reproduse în figura 65, și se examinează cu atenție, se observă că elementele formei poliedrice, fețele, muchiile și colțurile de același fel, sînt așezate în mod regulat cîte trei sau chiar cîte șase în jurul unei axe verticale. Așa, de exemplu, primul cristal din această figură reprezintă un poliedru format din șase fețe rombice egale, dispuse cîte trei la cele două capete ale axei verticale ZZ, și anume în așa fel, încît au aceeași înclinare față de această axă, iar unghiurile dintre ele sînt de asemenea egale. Cele șase fețe rombice ale poliedrului de calcit se spune că sînt simetric așezate, trei sus și trei jos, în jurul direcției ZZ. Tot astfel, la celelalte forme poliedrice ale calcitului, se observă aceeași dispoziție simetrică, la unele ternară *, la altele senară **.

* Repetare de trei ori a elementelor echivalente ale formei externe.
** Repetare de șase ori a elementelor echivalente ale formei externe.

Simetria este una din proprietăţile cele mai evidente ale cristalelor, fiind o bază a clasificării corpurilor cristalizate.

Simetria este o proprietate foarte răspîndită la cristale, prezentînd o foarte mare diversitate de manifestare. Există totuşi unele cristale (rar) care sînt complet lipsite de orice simetrie, ca, de exemplu, tiosulfatul de Ca, bicromatul de K, ceea ce face ca unii autori să vorbească mai mult de un principiu al simetriei, şi nu de o lege a simetriei.

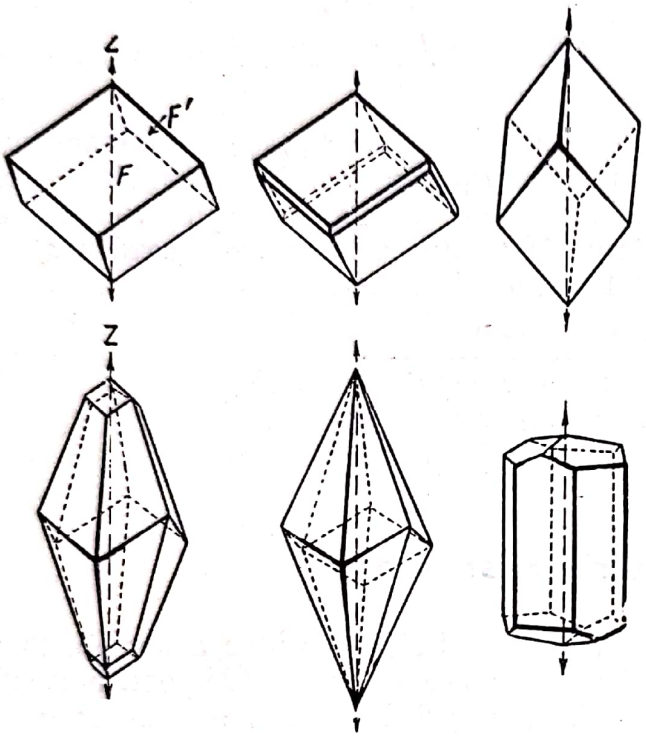


Fig. 65. Cristale de calcit.

În domeniul materiei cristalizate, după cum s-a arătat, particulele constitutive ale cristalelor sînt aşezate, în spaţiu, în mod periodic şi regulat, ca nodurile unei reţele tridimensionale. Această dispoziţie regulată a particulelor cristaline se traduce, la exterior, în majoritatea cazurilor, prin aşezarea simetrică a elementelor formei poliedrice.

La un cristal se pot deosebi deci o *simetrie a formelor cristalografice*, care este simetria externă a formei geometrice a figurilor finite, şi o *simetrie a structurii reticulare* (a motivului cristalin), adică a figurilor infinite, care rezultă din aşezarea regulată a atomilor ce constituie un cristal şi care caracterizează structura internă a cristalelor. Între aceste două simetrii este, de altfel, o strînsă legătură, dat fiind că proprietăţile vectoriale discontinue ce caracterizează materia cristalină sînt, pe de o parte, o consecinţă a structurii reticulare şi, pe de alta, se manifestă prin forma externă a cristalelor.

Simetria formelor cristalografice

1. Elemente şi operaţii de simetrie

Simetria unui cristal poate fi exprimată prin elemente de simetrie, care rezultă din aşezarea regulată a feţelor, muchiilor, colţurilor şi a atomilor cristalului.

În exemplul de mai sus, cu diferite forme poliedrice ale unui cristal de calcit, s-a văzut că feţele unui romboedru sînt aşezate în mod regulat cîte trei în jurul unei axe verticale *ZZ*. Dacă se roteşte cristalul de calcit în

jurul acestei axe verticale de un unghi egal cu $\frac{360^\circ}{3} = 120^\circ$, se observă că, după această operație, cristalul are exact aceeași înfățișare ca înainte de rotire. Prin rotire, fața F s-a suprapus peste fața F', ale cărei puncte corespund unul cîte unul cu punctele feței F. Distanțele dintre aceste puncte au rămas aceleași și după rotire. Aceasta și este condiția de egalitate între două figuri.

Se spune că fețele romboedrului sînt *simetrice* în raport cu direcția ZZ, deoarece ele au putut fi suprapuse una peste alta prin rotire de 120° în jurul direcției ZZ.

Operația de rotire care s-a efectuat este o *operație de simetrie*, iar direcția ZZ în jurul căreia s-a făcut rotirea este un *element de simetrie*.

Pentru a putea înțelege și clasifica toate felurile de simetrie care apar la poliedrele cristaline, trebuie stabilit, întîi, cîte feluri de operații de simetrie, respectiv elemente de simetrie, se pot distinge și pe urmă posibilitățile de combinare a diferitelor elemente de simetrie compatibile cu forma poliedrică a cristalelor. Cu ajutorul acestor date se va face o clasificare cristalografică a poliedrelor cristaline, deducînd toate felurile de simetrie posibile la cristale. Se va studia apoi simetria rețelei cristaline.

Elementele de simetrie cele mai simple sînt: *axele*, *planele* și *centrul de simetrie*, iar operațiile de simetrie corespunzătoare sînt: *rotația*, *reflexia* (oglindirea) și *inversiunea*.

Din combinația acestor elemente de simetrie simple, în special din combinația unei axe de simetrie cu un plan de simetrie, se obțin *axele de simetrie complexe* sau *giroidele*. Sînt și alte combinații posibile, care însă nu mai dau elemente noi de simetrie.

În cele ce urmează, vor fi studiate, pe rînd: axele de simetrie, planele de simetrie, centrul de simetrie, axele de simetrie complexe, precum și operațiile de simetrie corespunzătoare lor.

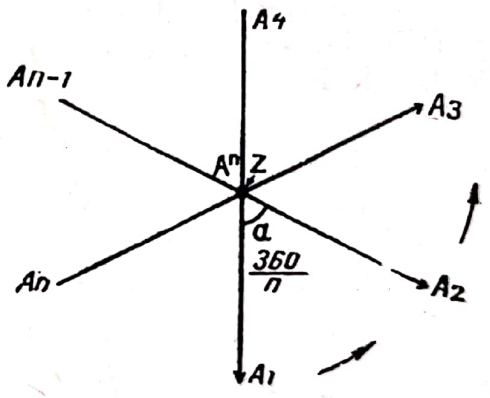


Fig. 66. Axă de simetrie de ordinul n.

Elemente și operații de simetrie simple. *Axele de simetrie.* Axa de simetrie este o direcție în jurul căreia învîrtind un cristal, respectiv un sistem de puncte, de 360°, el vine de n ori într-o poziție identică cu prima; n trebuie să fie un număr întreg. Operația aceasta de simetrie se numește rotație, iar n, ordinul axei de simetrie. În cazul unui cristal natural, fețele echivalente nu sînt totdeauna egale, așa încît prin rotire superpoziția fețelor de același fel nu va fi perfectă, în schimb direcțiile lor coincid.

Se consideră cazul general al unui poliedru oarecare și se duce secțiunea normală pe axa Z a acestui poliedru, în care să se cuprindă o serie de puncte A, identice, ale lui (fig. 66).

Dacă se rotește poliedrul cristalin de unghiul $\alpha = \frac{360^\circ}{n}$, punctele A vor face fiecare o rotație egală cu unghiul α.

Punctul A_1 va ajunge în A_2, A_2 în $A_3 \ldots A_n$ în A_1, iar cristalul va veni într-o poziţie identică cu precedenta. Dacă se dă din nou cristalului o rotaţie egală cu α în jurul axei Z, atunci punctul A_1 din A_2 va ajunge în A_3, A_2 în A_4 ş.a.m.d. După n rotiri, punctul A_1 va reveni în poziţia sa iniţială A_1, după ce va fi substituit pe rînd toate cele n puncte A şi după ce poliedrul va fi trecut prin n poziţii identice cu prima. Este uşor de înţeles că *n este un număr întreg*.

Axa Z se notează A^n şi se numeşte axă de simetrie sau gură de ordinul n.

Astfel, în figura 66, axa Z perpendiculară pe planul desenului este de fapt o axă de simetrie de ordinul 6 şi se notează A^6. Ea este o axă de simetrie nu numai pentru forma poliedrică, pentru fiecare faţă, muchie şi colţ, ci şi pentru toate proprietăţile cristalului.

În unele tratate de cristalografie, pentru notarea axelor de simetrie se foloseşte litera L (L^n sau L_n), sau numai cifra reprezentînd ordinul axei: X (notaţia generală) = 1, 2, 3, 4, 6, sau I, II, III, IV, VI.

Unghiul α, care este unghiul cel mai mic de rotire necesar pentru a aduce o figură într-o poziţie identică, se numeşte *unghiul elementar al rotaţiei*.

Ordinul axei de rotaţie şi unghiul α stau în raportul $n = \frac{360^\circ}{\alpha}$.

Se dovedeşte că la cristale nu pot exista decît axe de simetrie de ordinul $n = 2, 3, 4$ *şi* 6, *la care corespund unghiuri de rotaţie respective de* 180°, 120°, 90°, 60° *şi multiplii lor* (fig. 67).

Afară de aceasta, orice direcţie din cristal poate fi considerată ca o axă de ordinul 1, cristalul putînd fi adus la superpoziţie cu sine însuşi printr-o rotire de 360°.

Axă de simetrie de ordinul 5 sau mai mare decît 6 nu există în regnul cristalin. Pot exista axe A^5 la plante, la animale şi în geometrie (icosaedrul), la cristale însă nu.

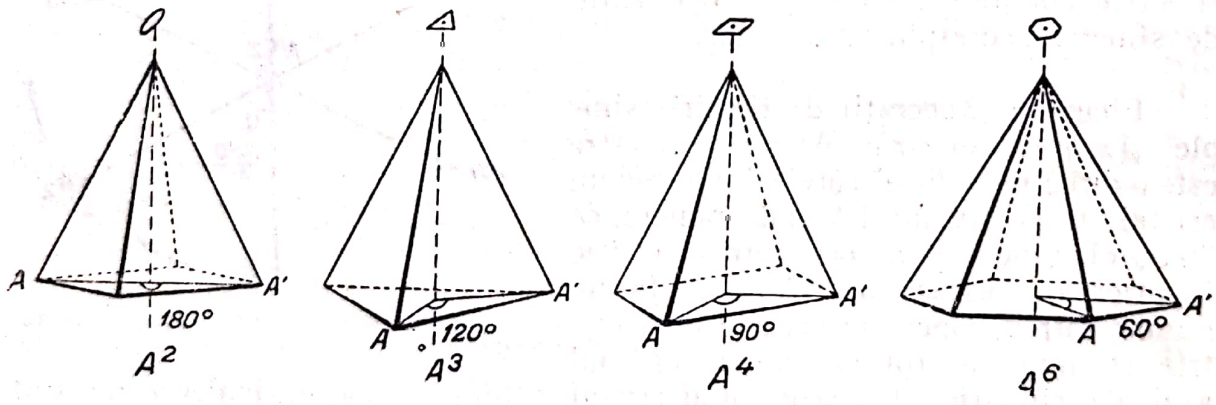


Fig. 67. Axe de simetrie posibile la cristale:
a — binară; *b* — ternară; *c* — cuaternară; *d* — senară.

Faptul că nu se întîlnesc la cristale decît axe de simetrie de ordinul 2, 3, 4 şi 6 este o consecinţă logică a structurii periodice a cristalelor şi deci a legii raţionalităţii şi poate fi enunţat prin următoarea teoremă:

Un mediu omogen care prezintă proprietăţi vectoriale discontinue supuse legii raţionalităţii, avînd deci o structură reticulară, nu poate avea decît axe de simetrie de ordinul 2, 3, 4 *şi* 6.

Scanned with OKEN Scanner

Această teoremă se demonstrează ușor în mod geometric. Fie OC o axă de simetrie de ordinul n și AA_1 o muchie a cristalului situată în planul perpendicular pe OC (fig. 68). Dacă se rotește cristalul în jurul lui OC de un unghi $\alpha = \frac{360^\circ}{n}$, muchia AA_1 se suprapune peste muchia A_1A_2, iar fața ACA_1, peste fața A_1CA_2. Rotind cristalul iarăși de unghiul α, muchia A_1A_2 se suprapune peste A_2A_3 ș.a.m.d. După n rotiri ia naștere o piramidă cu n fețe și cu baza de n laturi.

Se duce prin muchiile AC și A_2C o față nouă ACA_2. Această față este o față posibilă a cristalului, conform cu legea zonelor, deoarece este paralelă cu muchia AC și cu muchia A_2C și este prin urmare cuprinsă în două zone; ca atare, ea este supusă legii raționalității, după care parametrii diferitelor fețe de pe cristal stau între ei în rapoarte raționale.

Fie dreptele OA, OA_1 și OC drept axe de coordonate. Fața ACA_2 taie aceste axe la distanțele OC, OA și OD, care sînt deci parametrii acestei fețe. După legea raționalității, raportul $\frac{OD}{OA}$ trebuie să fie un număr rațional simplu. Prin construcție, AA_2 (deci AD) este perpendicular pe OA_1 (deci OD), triunghiul AOA_2 fiind isoscel. Din triunghiul dreptunghic OAD se obține: $\cos\alpha = \frac{OD}{OA}$. Deoarece raportul $\frac{OD}{OA}$ trebuie să fie rațional, și $\cos\alpha$ trebuie să aibă o valoare rațională.

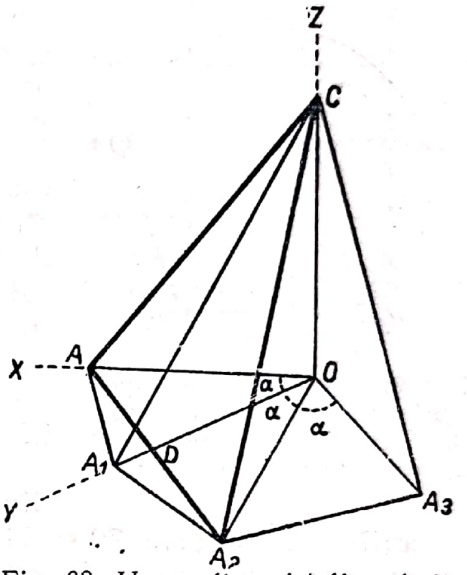


Fig. 68. Un mediu cristalin admite numai axe de simetrie de ordinul 2, 3, 4 și 6.

Dintre toate valorile raționale ale lui $\cos\alpha$ nu pot fi luate în considerare decît acele valori care corespund unui unghi α ce se cuprinde de un număr întreg de ori în 360° ($\alpha = \frac{360^\circ}{n}$, n trebuind să fie întreg). Aceste valori pentru α sînt: 0°, 60°, 120°, 180°, cosinusuile respective fiind: $\cos 0^\circ = 1$, $\cos 60^\circ = \frac{1}{2}$, $\cos 90^\circ = 0$, $\cos 120^\circ = -\frac{1}{2}$, $\cos 180^\circ = -1$, la care corespund pentru n valorile 6, 4, 3 și 2.

Axă de ordinul 5 nu poate exista, deoarece, pentru ca n să fie egal cu 5, unghiul α ar trebui să aibă valoarea 72°. Dar $\cos 72^\circ = 0{,}30902$, deci un număr irațional.

Din cele de mai sus rezultă că n nu poate avea decît valorile 1, 2, 3, 4 sau 6 și că deci nu pot exista la cristale decît axe de simetrie monogonale, binare, ternare, cuaternare și senare.

La aceeași concluzie se ajunge din considerarea edificiului reticular al cristalelor.

Să presupunem că rețeaua cristalină ar admite și axe de ordinul 5.

Se consideră un punct O prin care ar trece o axă de ordinul 5. Acest punct poate fi chiar un nod al rețelei. În planul perpendicular pe axă să luăm în considerare cel mai apropiat nod al rețelei A_1. În jurul axei O se vor găsi 5 noduri la distanțe egale de această axă și care se pot obține prin rotirea de un unghi de $\frac{360^\circ}{5} = 72^\circ$ a nodului A_1 în jurul axei O (fig. 69).

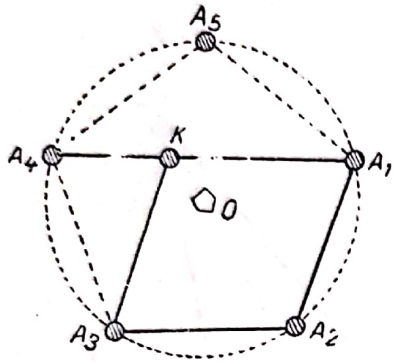


Fig. 69. Demonstrarea imposibilității existenței unei axe de simetrie de ordinul 5 într-o structură reticulară.

Aceste cinci noduri (A_1, A_2, A_3, A_4, A_5) așezate în vîrfurile unui pentagon regulat formează o rețea plană în care șirurile paralele ar trebui să aibă nodurile așezate la distanțe egale, conform teoriei structurii periodice a cristalelor.

Unim A_1 cu A_4. Paralel cu acest șir reticular este șirul A_2 — A_3. Cu aceste două șiruri se construiește un paralelogram luînd pe șirul A_1—A_4 distanța $A_1K = A_2A_3$. Nodul K fiind în interiorul cercului descris din punctul O cu raza OA_1, înseamnă că nodul K este mai apropiat de axa O decît nodul A_1; ceea ce este în contradicție cu premisa. Rezultă că axe de ordinul 5 nu există în domeniul cristalin.

Dacă însă luăm în considerare axele de ordinul 2, 3, 4 și 6, se poate ușor vedea din construcțiile din figurile 70 și 71 că în jurul unei axe de ordinul 3 și ordinul 6, de exemplu, nu există decît trei, respectiv șase noduri identice la aceeași distanță de axele respective. Construind ochiul cel mai mic al rețelei plane (paralelogramul primitiv), se observă că noduri identice nu se mai întîlnesc decît sau în afară de cercul circumscris nodurilor egal depărtate, sau

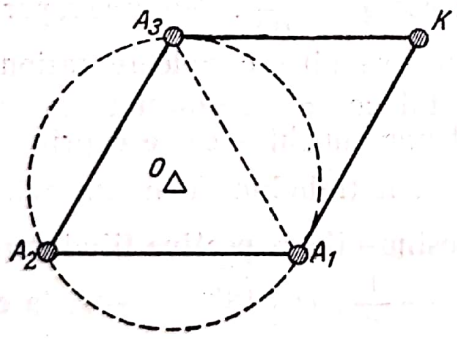


Fig. 70. Structura reticulară admite axe de simetrie de ordinul 3.

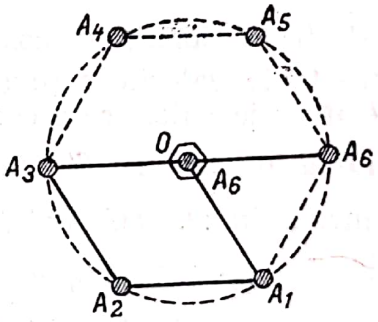


Fig. 71. Structura reticulară admite axe de simetrie de ordinul 6.

chiar în interior pe axa A^6 însăși, ceea ce nu infirmă premisa. Pentru axele de ordinul 2 și 4 lucrul este de asemenea evident și ușor de demonstrat.

La fel, dacă se încearcă să se acopere un plan cu poligoane regulate identice, fără goluri între ele, se remarcă repede că nu se poate construi o rețea plană omogenă decît cu ochiuri paralelogram, dreptunghi, pătrat, romb, triunghi echilateral și hexagon regulat centrat, deci numai poligoane cu axe A^2, A^3,

A^4, A^6 (fig. 72). Primele patru sînt rețele simple. Rețeaua hexagonală (în care sînt și ochiuri triunghiuri echilaterale) este o rețea centrată, întrucît în mijlocul ochiului ei se mai găsește în mod necesar un nod. Din figura 73, *a*, *b* se vede că nu se poate construi o rețea cristalină cu simetrie pentagonală sau heptagonală. Într-adevăr, unghiul unui pentagon regulat este de 108°,

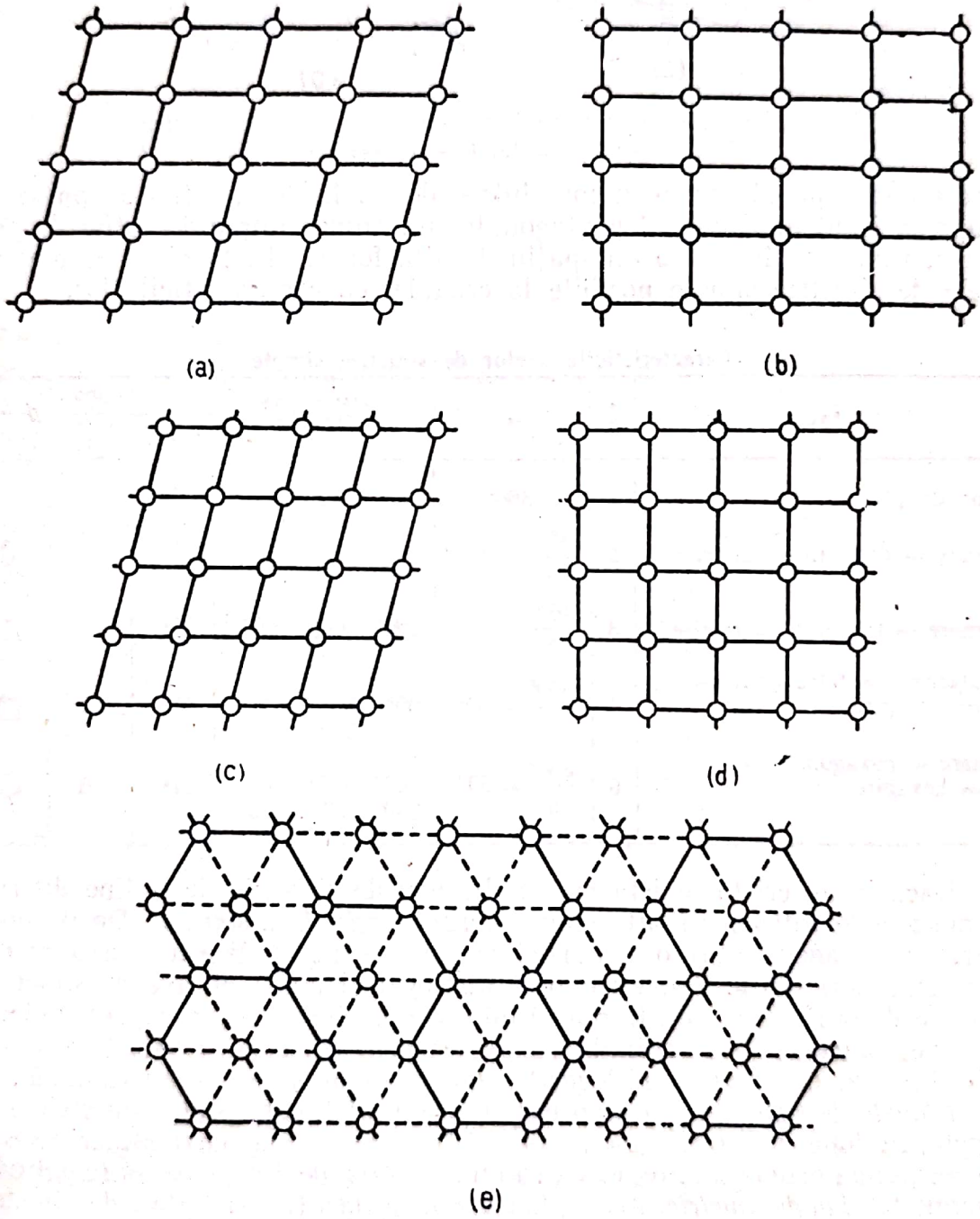


Fig. 72. Forme de ochiuri ale rețelei plane compatibile cu structura reticulară: *a* — paralelogram; *b* — dreptunghi; *c* — romb de 60°; *d* — pătrat; *e* — hexagon centrat, triunghi echilateral.

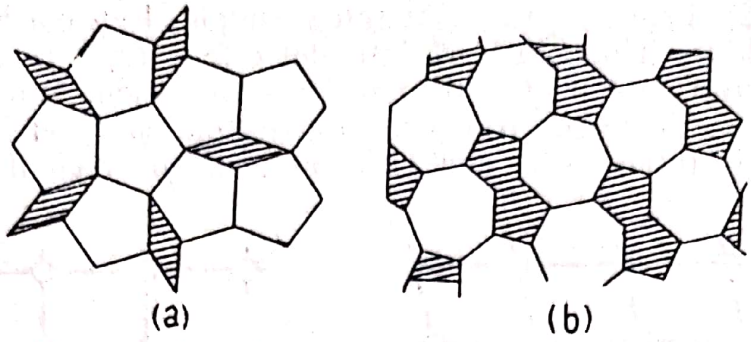


Fig. 73. Exemple de simetrii incompatibile cu structura reticulară:
a — pentagonale; *b* — heptagonale.

care nu se cuprinde de un număr întreg de ori în 360°, astfel că nu se pot grupa în jurul unui colţ al pentagonului un număr întreg de astfel de poligoane, rămînînd între ele un spaţiu de altă formă. În tabela 1 se prezintă axele de simetrie simple posibile la cristale, cu caracteristicile lor.

Tabela 1

Caracteristicile axelor de simetrie simple

Axe	n	α	Cristalul se suprapune prin rotiri de:	Simbolul		
				literal	numeric	grafic
monogonale	1	360°	360°	A^1	1	
binare = digonale = digire	2	$\frac{360°}{2} = 180°$	180°, 360°	A^2	2	0
ternare = trigonale = trigire	3	$\frac{360°}{3} = 120°$	120°, 240°, 360°	A^3	3	△
cuaternare = tetragonale = = tetragire	4	$\frac{360°}{4} = 90°$	90°, 180°, 270° 360°	A^4	4	□
senare = hexagonale = = hexagire	6	$\frac{360°}{6} = 60°$	60°, 120°, 180° 240°, 300°, 360°	A^6	6	⬡

Dacă la un cristal există mai multe axe de simetrie de ordine diferite, atunci cele de ordin mai înalt se numesc *axe principale de simetrie*. De exemplu, o prismă hexagonală are o axă A^6 şi şase axe A^2; axa A^6 este o axă principală de simetrie (fig. 74). La cub se disting trei feluri de axe de simetrie: trei axe de ordinul 4, care trec prin mijlocul feţelor opuse, axe principale de simetrie, patru axe de ordinul 3, care ies prin colţurile opuse, şi şase axe de ordinul 2, care unesc mijlocurile muchiilor paralele opuse (fig. 75).

Planele de simetrie. Un plan care taie un cristal, respectiv un sistem de puncte, în două jumătăţi egale în aşa fel încît cele două părţi ale cristalului să corespundă prin oglindire, exact ca un corp faţă de imaginea sa în oglindă, se numeşte *plan de simetrie*. Acest plan este în acelaşi timp un plan de simetrie pentru toate proprietăţile cristalului.

Operaţia de simetrie se numeşte *reflexie* sau *oglindire*. Elementele echivalente ale unui poliedru cristalin corespund unul cîte unul prin reflexie

și nu mai sînt superpozabile prin simplă rotire. Astfel, în figura 76, dacă P este planul de simetrie, atunci la fiecare punct A, B, C va corespunde un punct A', B', C' simetric cu primul în raport cu planul P. Punctele simetrice

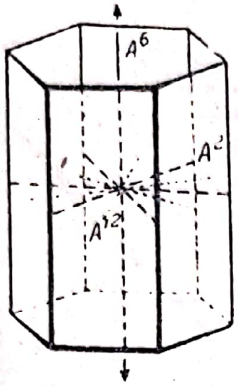


Fig. 74. Axele de simetrie ale prismei hexagonale.

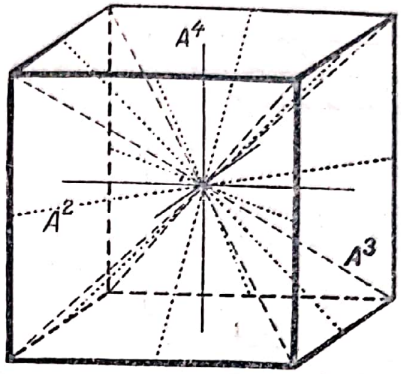


Fig. 75. Axele de simetrie ale cubului.

corespunzătoare se obțin ducînd de la punctele A, B, C, normalele la planul de simetrie și prelungind normalele dincolo de plan cu o distanță egală.

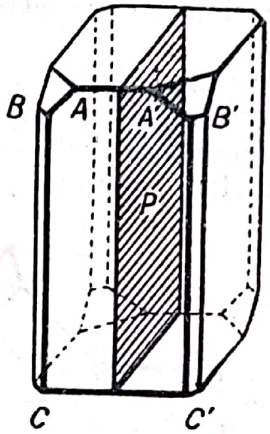


Fig. 76. Cristal cu un plan de simetrie.

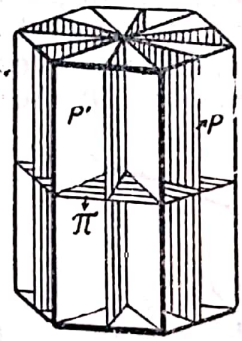


Fig. 77. Planele de simetrie ale prismei hexagonale.

Planele de simetrie sînt totdeauna fețe posibile ale cristalului și sînt perpendiculare pe o muchie posibilă a acestuia. Ele se notează cu litera P*. Cînd există mai multe plane de simetrie, perpendiculare pe axe de simetrie de diverse ordine, unii autori notează planele de simetrie perpendiculare pe axele de ordin superior A^4 și A^6 cu litera grecească π; acestea sînt plane principale de simetrie. Dacă avem mai multe plane de simetrie perpendiculare pe axe de același ordin însă de valoare diferită, ca, de exemplu, A^2, A'^2, A''^2, atunci și planele respective vor putea fi notate P, P', P''. De exemplu, prisma hexagonală are un plan principal de simetrie π perpendicular pe axa A^6, trei plane P și trei plane P' respectiv perpendiculare pe axele binare A^2 și A'^2 (fig. 77).

*În lucrările de specialitate s-a introdus și notația cu m (de la cuvîntul din limba franceză *miroir* — oglindă).

Cubul are trei plane π perpendiculare pe axele cuaternare și șase plane perpendiculare pe axele binare (fig. 78, *a* și *b*).

Planul de simetrie poate fi interpretat și ca o axă de inversiune de ordinul 2, așa cum se va vedea mai departe.

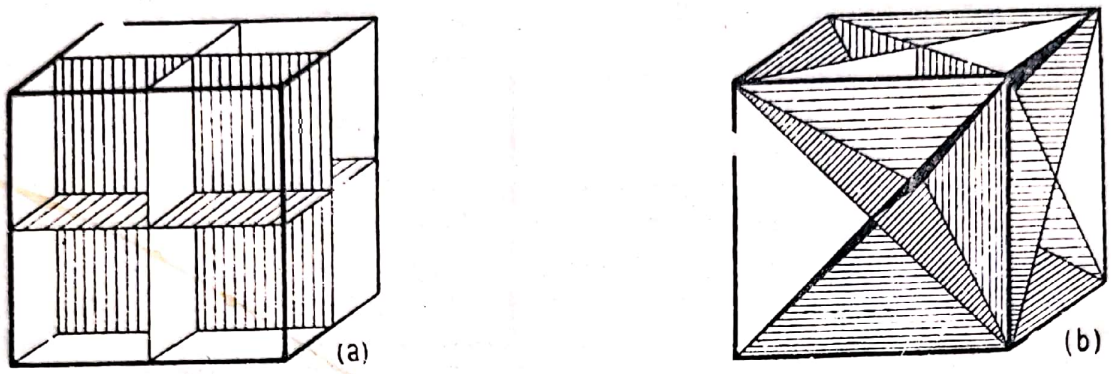


Fig. 78. Planele de simetrie ale cubului:
a — planele principale; *b* — planele perpendiculare pe axele binare.

Centrul de simetrie este un punct imaginar în interiorul cristalului față de care toate elementele echivalente ale formei și toate proprietățile cristalului sînt simetrice prin inversiune.

Pentru a obține în acest fel simetricul unui punct *A* față de centrul de simetrie, se unește punctul cu centrul *C* și se prelungește dreapta *AC*, cu o distanță egală, dincolo de centru. Punctul *A'* astfel obținut este simetric cu *A* față de centru (fig. 79). Această operație de simetrie se numește *inversiune*,

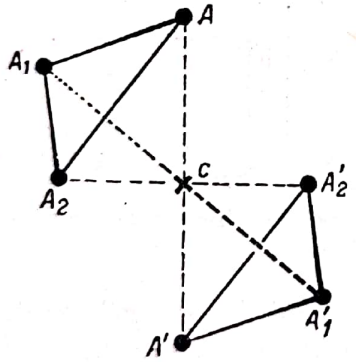


Fig. 79. Centru de simetrie (inversiune).

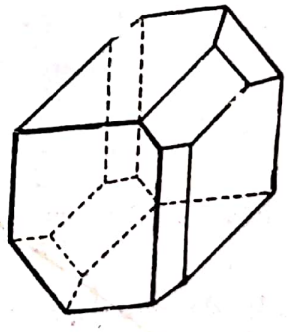


Fig. 80. Cristal cu centru de simetrie.

de aceea și centrul de simetrie mai poartă numele de *centru de inversiune*. Elementele echivalente ale formei poliedrice sînt simetrice (corespund) prin inversiune și nu sînt superpozabile printr-o simplă rotire.

La un cristal care are centru de simetrie, la fiecare față trebuie să corespundă o față paralelă opusă, și invers, toate cristalele care au fețe paralele au și un centru de simetrie (fig. 80). Astfel, cubul are un centru de simetrie, toate fețele fiind paralele două cîte două. În schimb, o piramidă neavînd fețe paralele între ele nu are nici centru de simetrie.

Centrul de simetrie se notează cu litera C; un cristal nu poate avea decît un singur centru de simetrie. Se va vedea numaidecît că se poate interpreta centrul de simetrie și ca un caz special al axelor de simetrie complexe.

Elemente și operații de simetrie complexe. Există cazuri cînd, pentru a obține simetricul unui element al formei poliedrice, trebuie să se recurgă la combinația a două operații de simetrie simple. Combinații posibile sînt: *reflexia combinată cu inversiunea*, *rotația cu reflexia* și *rotația cu inversiunea*.

Prima combinație se poate înlocui cu o simplă operație de rotire în jurul unei axe binare perpendiculare pe planul de oglindire, deci nu dă nici un element nou. Din combinația a doua obținem, în schimb, noi elemente de simetrie, analoge cu cele rezultate din combinația a treia. Acestea sînt elementele de simetrie complexe, și anume:

Axele de simetrie complexe sau giroidele. În cazul axelor de simetrie complexe, un element al formei poliedrice se suprapune peste echivalentul său printr-o operație de simetrie, combinată dintr-o rotație în jurul unei axe și o oglindire față de un plan perpendicular pe această axă. Numai printr-o simplă rotire sau o simplă reflecție această suprapunere nu s-ar putea face.

Axele de simetrie complexe sau giroidele se deosebesc după unghiul cel mai mic de rotație corespunzător operației de oglindire. Ca și la axele simple, și din aceleași motive, unghiurile de rotație pot fi numai de 60°, 90°, 120° și 180°. Numărul n corespunzător, din $\alpha = \frac{360°}{n}$, indică ordinul giroidei.

Giroidele au în același timp și funcție de axe simple, de unde notația de forma A^n_{2n}.

Alte notații mai sînt: $\bar{A}^n$, L^n_{2n}, λ_n, X^m ($= Im \dots VIm$) S_n*, $\bar{X}$ ($= \bar{2}, \bar{4}, \bar{6}$).

Să considerăm pe rînd giroidele de ordinul 6, 4, 3 și 2.

În cazul *hexagiroidei* ($n = 6$), un punct își găsește simetricul său după o rotire de $\frac{360°}{6} = 60°$ în jurul unei axe și o oglindire față de un plan perpendicular pe această axă. În figura 81 se vede că prin această operație combinată punctul *1* ajunge în punctul *2*, punctul *2* în *3*, *3* în *4*, *4* în *5* și *5* în *6* și, în fine, după a șasea rotire și oglindire, punctul *6* revine în punctul *1*. Dacă se consideră punctele *1*, *3*, *5* de o parte și punctele *2*, *4*, *6* de alta, se observă că hexagiroida nu este decît combinația unei axe ternare simple (trigiră) cu un centru de simetrie. La un romboedru de calcit

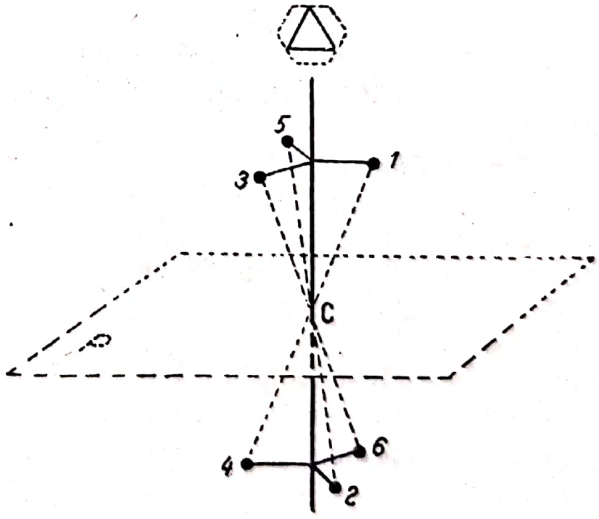


Fig. 81. Hexagiroida.

* S – de la *Spiegelaxe* (cuvînt din limba germană = *giroidă*).

există o astfel de axă complexă, care este în același timp și o axă ternară. De asemenea, și axele A^3 ale cubului sînt, în același timp, hexagiroide.

Hexagiroida se simbolizează numeric prin doi indici, unul jos, pentru operația complexă, și unul sus, pentru operația simplă A^3_6, iar grafic prin semnul $\langle\triangle\rangle$.

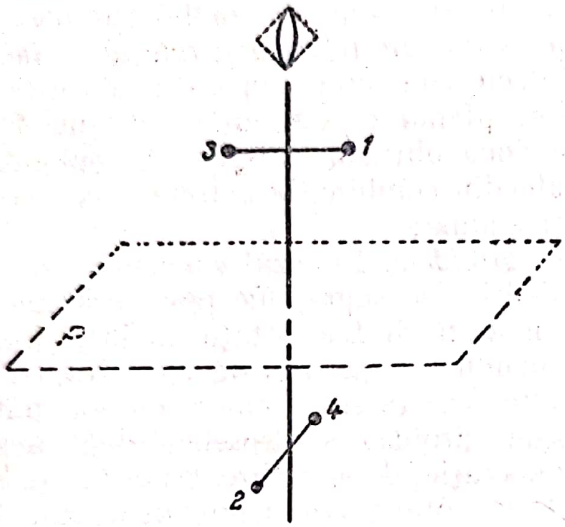


Fig. 82. Tetragiroida.

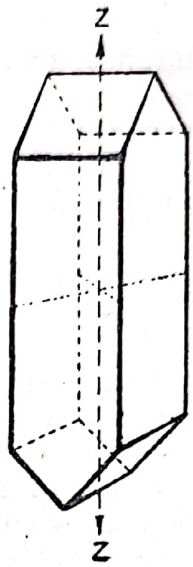


Fig. 83. Cristal cu tetragiroidă.

În cazul *tetragiroidei* ($n=4$), un punct își găsește simetricul său după o rotire de 90° în jurul unei axe și o oglindire simultană față de un plan perpendicular pe axă (fig. 82). După patru astfel de operații combinate, punctul revine în poziția sa inițială. Din figură reiese că tetragiroida este în același timp și o digiră (*1* cu *3*, *2* cu *4*). O astfel de axă complexă se observă la bisfenoizii pătratici (fig. 83) și se notează A^2_4 sau cu simbolul grafic $\langle 0\rangle$.

Trigiroida se reduce la o combinație de axă ternară și un plan de simetrie perpendicular pe ea. Din figura 84 se vede că rotind punctul *1* cu 120° ($n=3$) în jurul axei și apoi oglindindu-l în planul *P* perpendicular pe ea, se obține punctul *2*, apoi pe rînd punctele *3*, *4*, *5*, *6*. După a treia operație compusă se ajunge la punctul *4*, simetricul lui *1* în raport cu planul *P*. De fapt, punctele *1*, *3*, *5*, de sus, sînt simetricele punctelor *4*, *6*, *2*, de jos, în raport cu planul *P*,

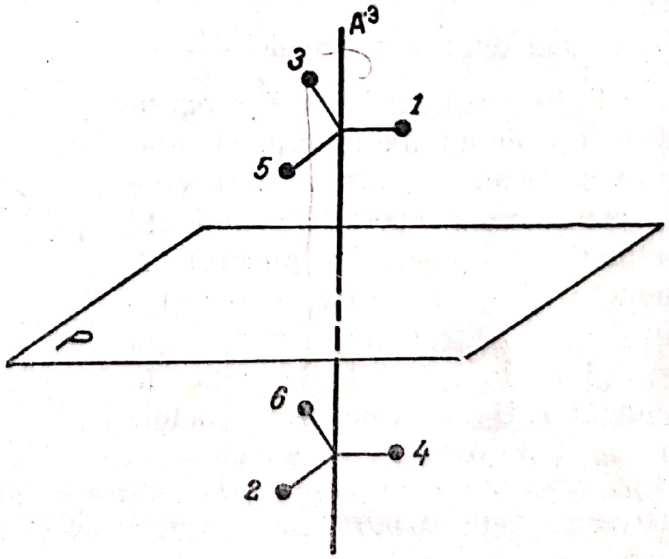


Fig. 84. Trigiroida.

iar fiecare grup de puncte comportă o axă ternară simplă. Trigiroida nu este deci un element nou de simetrie, ci este o simplă combinație de $A^3 + P$, încît nu se va ține seamă de ea.

În cazul special al *digiroidei* (A_2^1), avem de-a face de fapt cu un centru de simetrie. Într-adevăr, rotația de 180° a unui punct față de o axă și oglindirea lui față de un plan perpendicular pe această axă se poate reduce la o simplă operație de inversiune a punctului considerat față de punctul de intersecție al axei cu planul, care este de fapt centrul de simetrie (fig. 85).

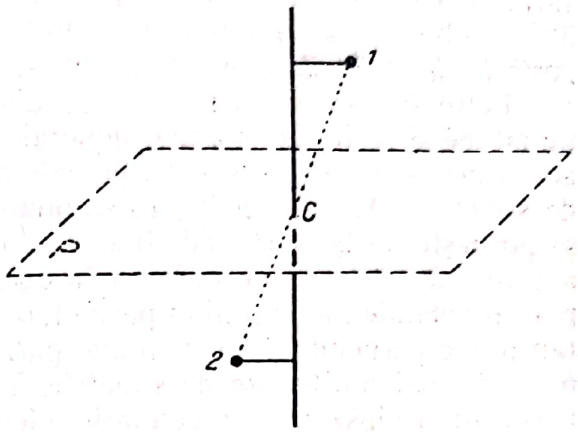


Fig. 85. Digiroida.

Din considerațiile asupra axelor de simetrie complexe, rezultă că numai hexagiroida și tetragiroida sînt elemente de simetrie noi și, în ultimă analiză, hexagiroida fiind de fapt o combinație de A^3 cu C, *singură tetragiroida este un element de simetrie într-adevăr nou.*

Unii autori dau întîietate planului de simetrie și interpretează hexagiroida și tetragiroida ca plane de simetrie alterne, pe care le înseamnă cu ω^3, respectiv ω^2, ceea ce revine însă exact la același lucru.

Axele de inversiune. În unele tratate de cristalografie se întrebuințează ca elemente de simetrie complexă axele de inversiune, obținute din combinarea simultană a operațiilor de rotire și inversiune. Simetricul unui element al formei poliedrice în raport cu o axă de inversiune se obține prin rotire în jurul unei axe de un unghi de $\frac{360°}{n}$ și prin inversiune în raport cu centrul de simetrie. Rezultă elemente de simetrie deja cunoscute.

Axele de inversiune se simbolizează prin indicele i sub forma A_i^n. Alte notații: L_i^n sau L_{in} sau $\bar{X}$ ($= \bar{1}...\bar{6}$). Se deduc următoarele axe de inversiune:

$A_i^1 = C$ = centrul de simetrie = digiroida (A_2^1)

$A_i^2 = P$ = planul de simetrie

$A_i^3 = A^3 + C$ = hexagiroida (A_6^3)

A_i^4 = tetragiroida (A_4^2)

$A_i^6 = A^3 + P$ = trigiroida.

2. Combinațiile posibile între elementele de simetrie. Deducerea claselor de simetrie

Elementele de simetrie ale cristalelor pot apărea fie singure, fie combinate mai multe între ele. Totalitatea elementelor de simetrie ale unui cristal formează *simetria cristalului*; ea poate fi exprimată printr-o *formulă de simetrie*, care determină o *clasă de simetrie* sau o clasă cristalografică.

Modurile în care elementele de simetrie se pot combina între ele s-ar părea, la început, că sînt nenumărate. Studiul simetriei cristalelor a arătat însă că anumite combinaţii se repetă şi că numărul combinaţiilor posibile este limitat. Într-adevăr, dacă se asociază în toate chipurile posibile elementele de simetrie date mai sus, ţinînd însă seama ca legea raţionalităţii să fie respectată, se ajunge la rezultatul că la poliedrele cristaline nu sînt posibile decît 32 de feluri de a combina elementele de simetrie, că deci *la cristale nu sînt posibile decît 32 de clase de simetrie.*

Felul în care se poate face asociaţia elementelor de simetrie este determinat de o serie de teoreme generale relative la simetrie. Ţinînd seama de aceste teoreme, se poate face, pe cale matematică, deducerea celor 32 de clase de simetrie. Această deducere se poate face în diferite feluri*. În principiu, se porneşte de la o axă de simetrie singulară (axă simplă, axă complexă sau axă de inversiune) de ordin n la care se adaugă apoi treptat un centru, un plan perpendicular, un plan paralel, o axă de ordin par perpendiculară, simultan plane perpendiculare şi plane paralele; apoi se iau în considerare combinaţii de mai multe axe de simetrie simple de ordin superior care se completează în acelaşi fel cu celelalte elemente de simetrie.

Ordinea în care se fac aceste operaţii diferă după autori. Rezultatul este însă acelaşi. Se vor expune pe scurt unele teoreme mai importante şi un mod simplificat de deducere a claselor de simetrie.

Clase de simetrie numai cu gire. În deducerea celor 32 de clase de simetrie, se iau în considerare întîi combinaţiile dintre axele de simetrie simple. Posibilităţile de combinare a axelor între ele sînt limitate de următoarele teoreme:

Teorema I: Două axe binare care fac între ele un unghi de $\frac{360^\circ}{2n}$ determină o axă de ordinul n perpendiculară pe ele; vor fi n axe binare perpendiculare pe axa A^n. La aceasta trebuie adăugat că axele binare pot fi echivalente sau pot fi diferite între ele.

Fie o axă de ordinul n şi o axă binară perpendiculară pe prima. Se înţelege că axa de ordinul n cere ca axa binară perpendiculară pe ea să se repete de n ori $\left(\text{la rotaţii de } \frac{360^\circ}{n}\right)$. Fie două axe învecinate ce fac un unghi de $\frac{360^\circ}{n}$ (fig. 86). Să considerăm una din aceste axe şi să construim poziţia unui punct *1* după o rotaţie de 180° în jurul acestei axe. Noua poziţie este *2*. Rotind în jurul lui A^n de unghiul $\frac{360^\circ}{n}$, axa binară se suprapune peste vecina ei şi punctele *1* şi *2* se suprapun peste simetricele lor *3* şi *4*. Se observă acum că punctele *2* şi *3*, *1* şi *4* sînt cîte două simetrice în jurul unei axe care bisectează unghiul primelor două axe binare. Această nouă axă este tot o axă binară, care va fi repetată de n ori din cauza axei A^n. Sînt deci,

*Prima deducere a fost făcută de I. Hessel în 1830. O deducere simplă şi mai sistematică a fost făcută în 1867 de A. V. Gadolin. Toate deducţiile ulterioare pot fi considerate ca variante.

în total, $2n$ axe binare, care fac între ele unghiuri de $\frac{360^\circ}{2n}$. Dar $2n$ este număr pereche, așa încît două cîte două din cele $2n$ axe binare cad una în prelungirea celeilalte (sens și contrasens); de fapt rămîn numai n axe binare care fac unghiuri de $\frac{360^\circ}{2n}$ între ele, iar perpendicular pe ele este o axă A^n.

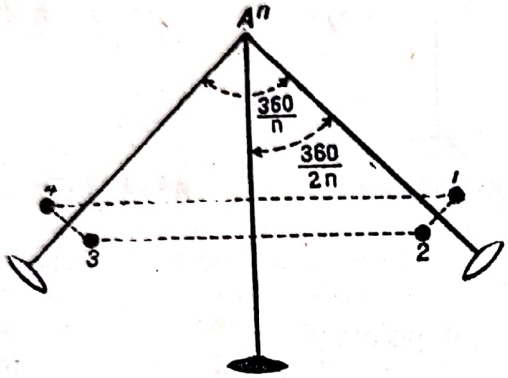


Fig. 86. Demonstrarea teoremei I ($A^n n A^2$).

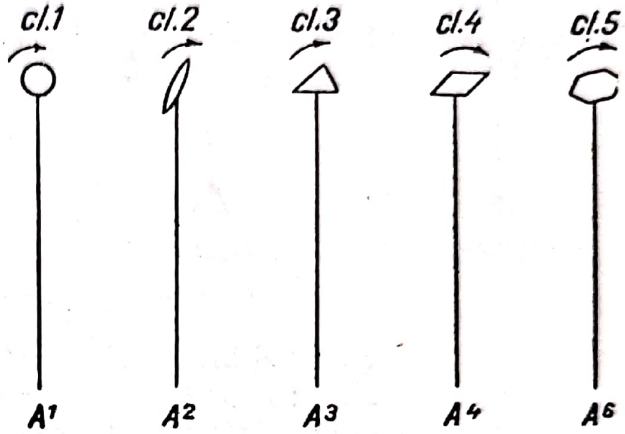


Fig. 87. Clasele de simetrie ciclice (A^n).

Teorema II se referă la unghiurile pe care le pot face între ele axele de simetrie simple de același fel. Toate axele simple echivalente pot forma între ele unghiuri de 0° (axe cu un singur sens, axe polare sau hemimorfe) și de 180° (axe cu două sensuri, axe bipolare); afară de acestea, axele binare echivalente mai pot face între ele unghiuri de 120°, 90° și 60°, axele ternare unghiuri de 109°28′16″, respectiv suplimentul său 70°31′44″ și, în fine, axele cuaternare unghiuri de 90°.

Ținînd seama de cele de mai sus, se pot deduce următoarele *clase de simetrie numai cu axe simple*:

a. *Clasele de simetrie cu o singură axă de simetrie (tipul A^n)*: *clasele* 1—5: A^1, A^2, A^3, A^4, A^5. Aceste clase au o singură axă de simetrie, care este polară (unghiul de 0°) și se numesc ciclice sau primitive (în noțiunea de clase primitive nu este cuprinsă clasa A^2) (fig. 87).

Clasa cu o axă monogonală A^1 nu are nici un element de simetrie; un element al formei poliedrice se suprapune după o rotire de 360° în jurul unei direcții oarecare. Simbolizarea A^1 este convențională.

b. *Clasele de simetrie de tipul $A^n n A^2$ cu o singură axă de simetrie principală*. Prin adăugarea unei axe binare de simetrie perpendiculară pe axele singulare A_n ale claselor ciclice, acestea devin bipolare (unghiul de 180°), sensul și contrasensul acestor axe suprapunîndu-se după o rotire în jurul axei binare. După prima teoremă, numărul axelor binare perpendiculare pe axa A^n principală este determinat.

Clasele obținute se numesc diedre sau axiale (în noțiunea de clase axiale se consideră și cl. $A^2 = A^1 1 A^2$) (fig. 88):

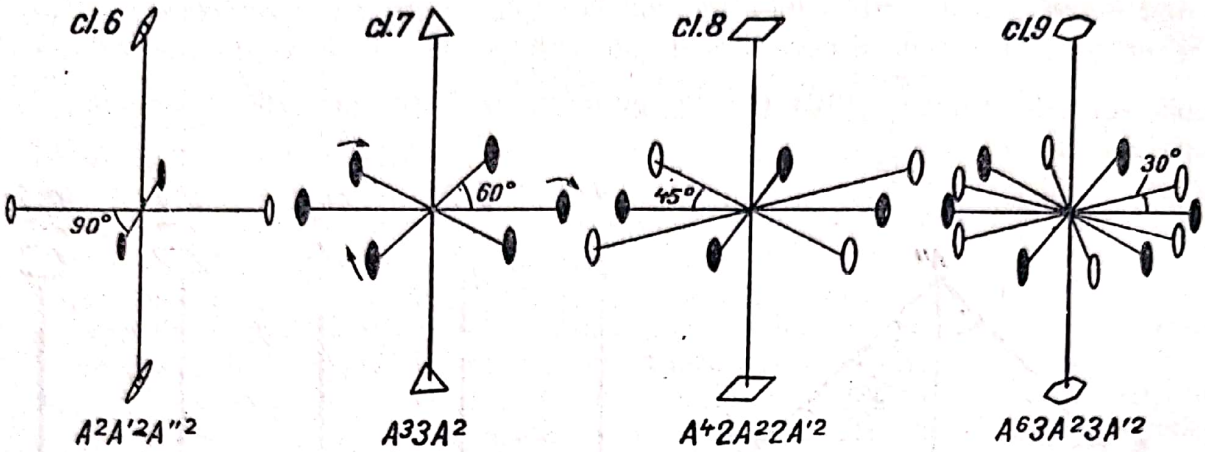


Fig. 88. Clasele de simetrie diedre ($A^n nA^2$).

cl. 6: $A^2 2A^2 = A^2 A'^2 A''^2$
cl. 7: $A^3 3A^2$, axele binare sînt polare;
cl. 8: $A^4 4A^2 = A^4 2A^2 2A'^2$
cl. 9: $A^6 6A^2 = A^6 3A^2 3A'^2$

Se observă că între axele binare de același fel sînt unghiuri de 180°, 120°, 90° și 60° prevăzute în teorema II.

c. *Clase cu mai multe axe de simetrie de ordin superior* $n > 2$. Se pot deduce numai două tipuri (fig. 89):

cl. 10: $3A^2 4A^3$; această grupă de axe reprezintă axele tetraedrului și de aceea se notează cu simbolul T; se consideră la grupa claselor ciclice sau primitive.

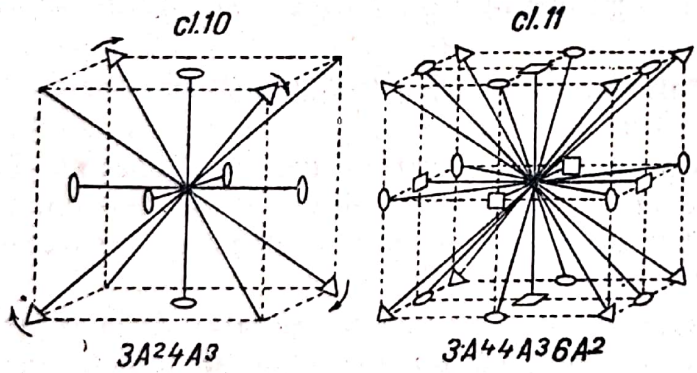


Fig. 89. Clasele cu mai multe axe de simetrie de ordin superior:
clasa T și clasa O.

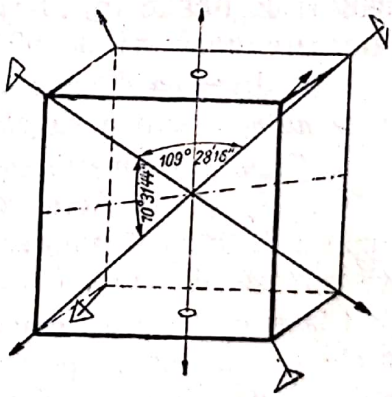


Fig. 90. Unghiurile dintre axele ternare ale cubului.

Clasa aceasta corespunde unghiului de 109°28'16'' pe care-l pot face axele ternare echivalente între ele și care este unghiul făcut de două diagonale ale cubului ce ies în două colțuri opuse ale unei fețe de cub (fig. 90). Ele sînt axe ternare polare. Bisectoarea acestui unghi, ce iese prin

mijlocul feţei de cub, este o axă binară, care este paralelă cu o muchie a cubului, de unde rezultă că sînt trei astfel de axe binare paralele cu cele trei direcţii de muchii ale cubului.

Cl. 11: $3A^4 4A^3 6A^2$; acestea sînt axele octaedrului, de unde simbolul O pentru această clasă. Această formulă derivă din formula precedentă prin adăugarea unor axe binare noi, perpendiculare pe cele trei axe A^2 ale tetraedrului şi paralele cu diagonalele feţelor de cub; astfel apar de trei ori cîte două axe binare, conform tipului $A^n n A^2$, de aceea clasa O se consideră la grupa claselor diedre, respectiv axiale.

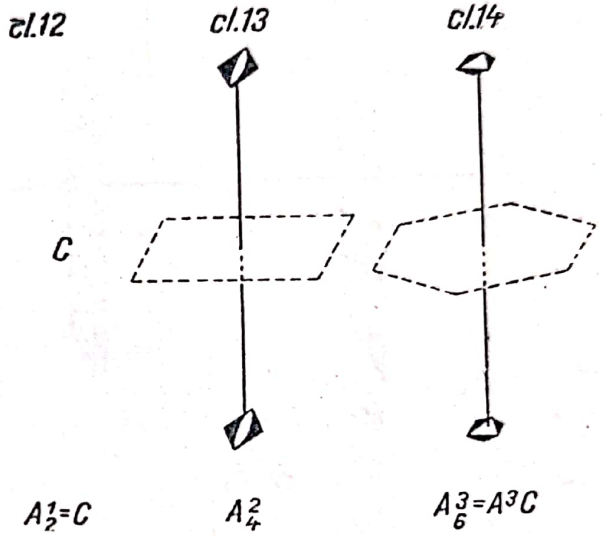


Fig. 91. Clasele cu giroide (tip A_{2n}^n).

Această clasă de simetrie corespunde unghiului de 70°31′44″ pe care-l mai pot face două axe ternare echivalente; el este, de asemenea, unghiul făcut de două diagonale ale cubului ce ies în colţurile vecine ale unei feţe de cub (suplimentul unghiului 109°28′16″). Bisectoarea acestui unghi iese în mijlocul unei muchii de cub şi este paralelă cu o diagonală a feţei de cub; ea este o axă binară. Sînt şase astfel de axe binare. Axa binară din clasa precedentă (T), care iese prin mijlocul unei feţe, a devenit o axă cuaternară, avînd dispuse în jurul ei patru axe ternare echivalente. Sînt trei axe cuaternare care fac între ele un unghi de 90°. Axele ternare sînt bipolare.

Se demonstrează că alte combinaţii cu axe de ordin superior nu pot exista la cristale.

Clase de simetrie numai cu giroide (tipul A_{2n}^n). Se demonstrează că numai trei astfel de combinaţii sînt posibile (fig. 91).

Cl. 12. Clasa cu o singură digiroidă, care, după cum s-a văzut, este egală cu un centru de simetrie. Deci clasa $C = A_2^1$ *.

Cl. 13. Clasa cu o singură tetragiroidă A_4^2 **.

Cl. 14. Clasa cu o singură hexagiroidă, deci clasa A_6^3 sau A^3C, întrucît hexagiroida este egală cu $A^3 + C$ ***.

Combinaţii de axe de simetrie cu plane de simetrie. Pentru a putea deduce toate clasele de simetrie care au şi plane de simetrie, va trebui să se ţină seama de următoarele trei teoreme:

---

* Echivalentă cu A_i^1. Clasa A_i^2 este echivalentă cu cl. 15 = P.
** Identică cu A_i^1.
*** Echivalentă cu A_i^3.

Teorema III: Planele de simetrie pot fi combinate cu axele de simetrie numai în aşa fel încît planele să fie perpendiculare pe axe, să fie paralele cu ele sau să fie bisectoare ale unghiurilor dintre două axe echivalente.

Într-adevăr, dacă avem un plan de simetrie şi o axă de simetrie înclinată faţă de acest plan cu un unghi oarecare, atunci va exista şi o a doua axă egală, simetrică celei dintîi faţă de plan, iar planul de simetrie va bisecta unghiul celor două axe. Axele de simetrie echivalente nu pot face însă decît anumite unghiuri între ele, conform teoremei II.

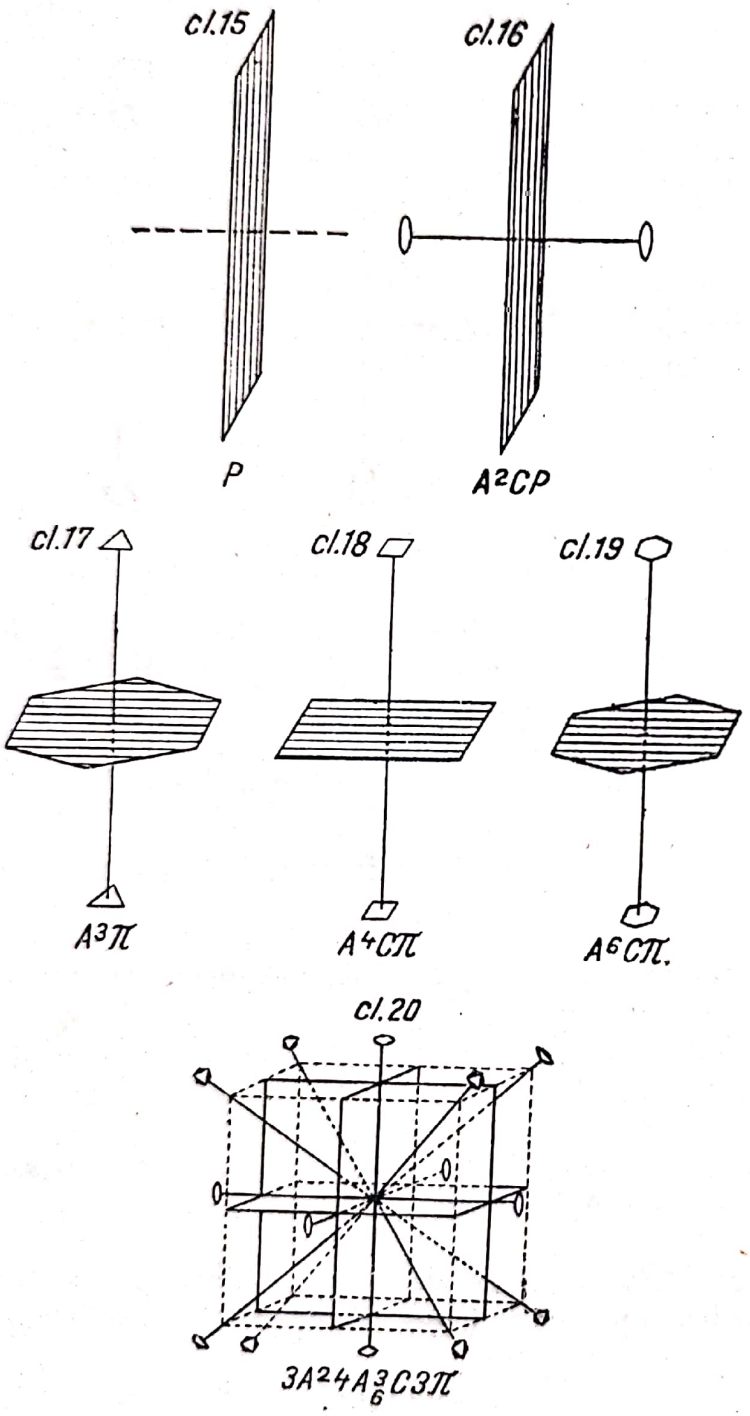


Fig. 92. Clasele de simetrie ciclice şi clasa T completate cu planele perpendiculare pe axele polare (tip $A^n\pi$); axele A^3 din clasa 20 sînt şi hexagiroide.

Teorema IV: Din cele trei elemente de simetrie: plan de simetrie, axă de ordin par perpendiculară pe plan şi centru de simetrie, prezenţa a două din aceste elemente implică şi prezenţa celui de-al treilea.

Teorema V: Dacă avem două plane de simetrie ce fac între ele un unghi de $\frac{360^\circ}{2n}$, atunci intersecţia lor este o axă de simetrie de ordin n, care comportă n plane de simetrie.

Teorema VI: Dacă se combină o giroidă de ordin par A^n_2, cu o axă binară simplă perpendiculară, apar n plane de simetrie paralele cu giroida şi care bisectează unghiul dintre axele binare echivalente; vor fi n axe binare.

Ţinînd seama de toate aceste reguli şi procedînd sistematic prin adăugare de plane perpendiculare şi paralele (şi oblice) la

formulele de simetrie precedente, se poate deduce și restul claselor de simetrie.

a. *Clase de simetrie de tip* $A^n\pi$ ($\perp$). Combinînd clasele ciclice (1—5) cu planele de simetrie perpendiculare pe axele singulare și clasa T (10), adică grupa claselor primitive, cu planele perpendiculare pe axele binare și ținînd seama, după teorema IV, că centrul este și el prezent cînd există o axă de ordin par perpendiculară pe un plan, se obțin clasele (fig. 92):

cl. 15: $A^1 + P = P$ *

cl. 16: A^2CP

cl. 17: $A^3\pi$, fără centru **

cl. 18: $A^4C\,\pi$

cl. 19: $A^6C\,\pi$

cl. 20: $4A_6^3\,3A^2C\,3\,\pi$

Se observă că axele polare devin bipolare.

b. *Clase de simetrie de tip* $A^n\,nP(\|)$. Se combină clasele ciclice (1—5) cu planele de simetrie paralele cu axele polare și clasa T (10) — clasele primitive — cu planele de simetrie paralele cu axele binare; conform teoremei V, se obține (fig. 93):

$A^1P = P$ (se repetă cl. 15)

cl. 21: $A^22P = A^2P'P''$

cl. 22: A^33P

cl. 23: $A^44P = A^42P2P'$

cl. 24: $A^66P = A^63P3P'$

cl. 25: $4A^3\,3A_4^26P$

Se observă că axele polare au rămas tot polare.

c. *Clase de simetrie de tip* $A_{2n}^n\,nA^2nP\,(C)$. Clasele cu giroide (12—14) pot fi combinate cu plane perpendiculare și cu plane paralele față de axele complexe. În primul caz, se obțin clase deja cunoscute (16, 18, 19). În cazul al doilea, conform teoremei VI, apar, perpendicular pe giroide, axe binare ce bisectează unghiul planelor de simetrie paralele cu giroidele. Rezultă numai două clase noi (fig. 94), întrucît digiroida combinată cu un plan dă iarăși cl. 16:

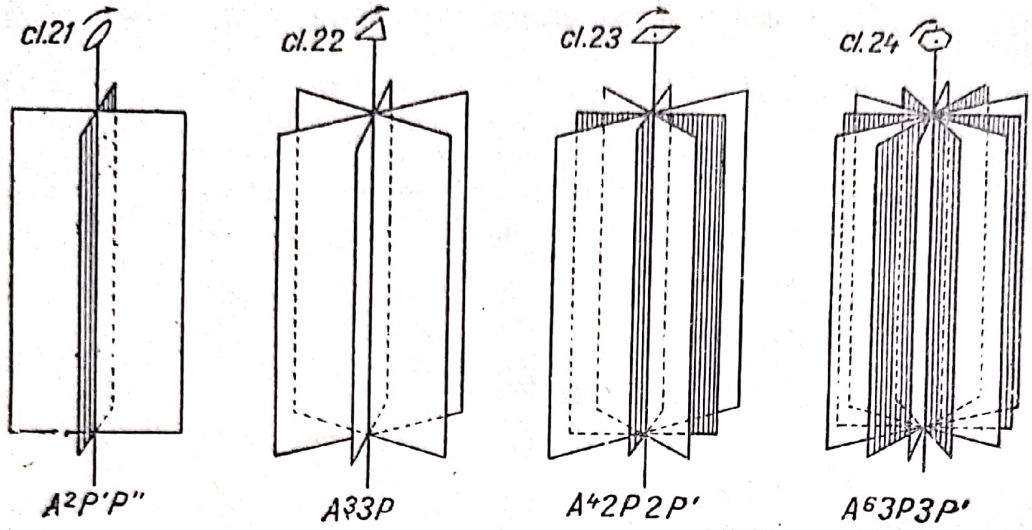
cl. 26: $A_4^2\,2A^22P'$

cl. 27: $A_6^3\,3A^23PC = A^33A^2C3P$

d. *Clase de simetrie de tip* $A^n\,nA^2\,(n+1)\,P\,(C)$. Dacă la clasele diedre (6—9) și la cl. O (11), adică la grupa claselor axiale se adaugă plane de simetrie

* Echivalentă cu A_i^2.

** Echivalentă cu A_i^6.



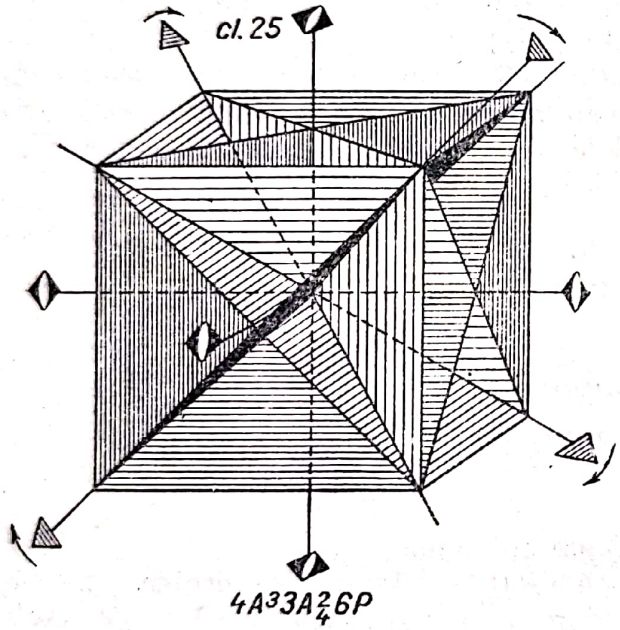


Fig. 93. Clasele de simetrie ciclice completate cu planele paralele cu axele polare și clasa T cu planele paralele cu axele binare ale cubului (tip $A^n\ nP$); axele binare din clasa 25 sînt și tetragiroide

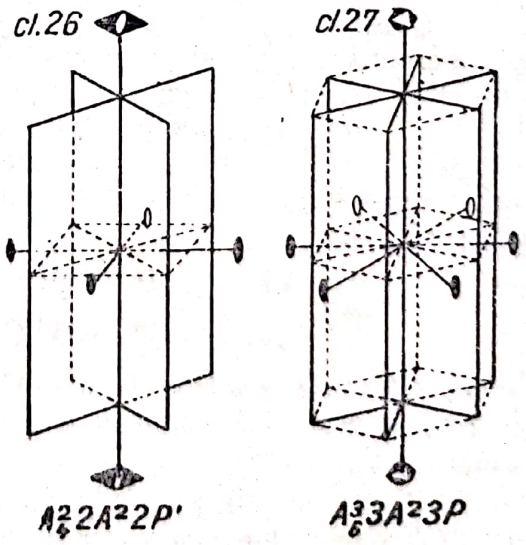


Fig. 94. Clasele de simetrie cu giroide completate cu planele paralele cu axele complexe $A_{2n}^n\ nA^2\ nP(C)$.

paralele sau perpendiculare axelor de simetrie (conform teoremelor IV și V), mai rezultă următoarele 5 clase (fig. 95):

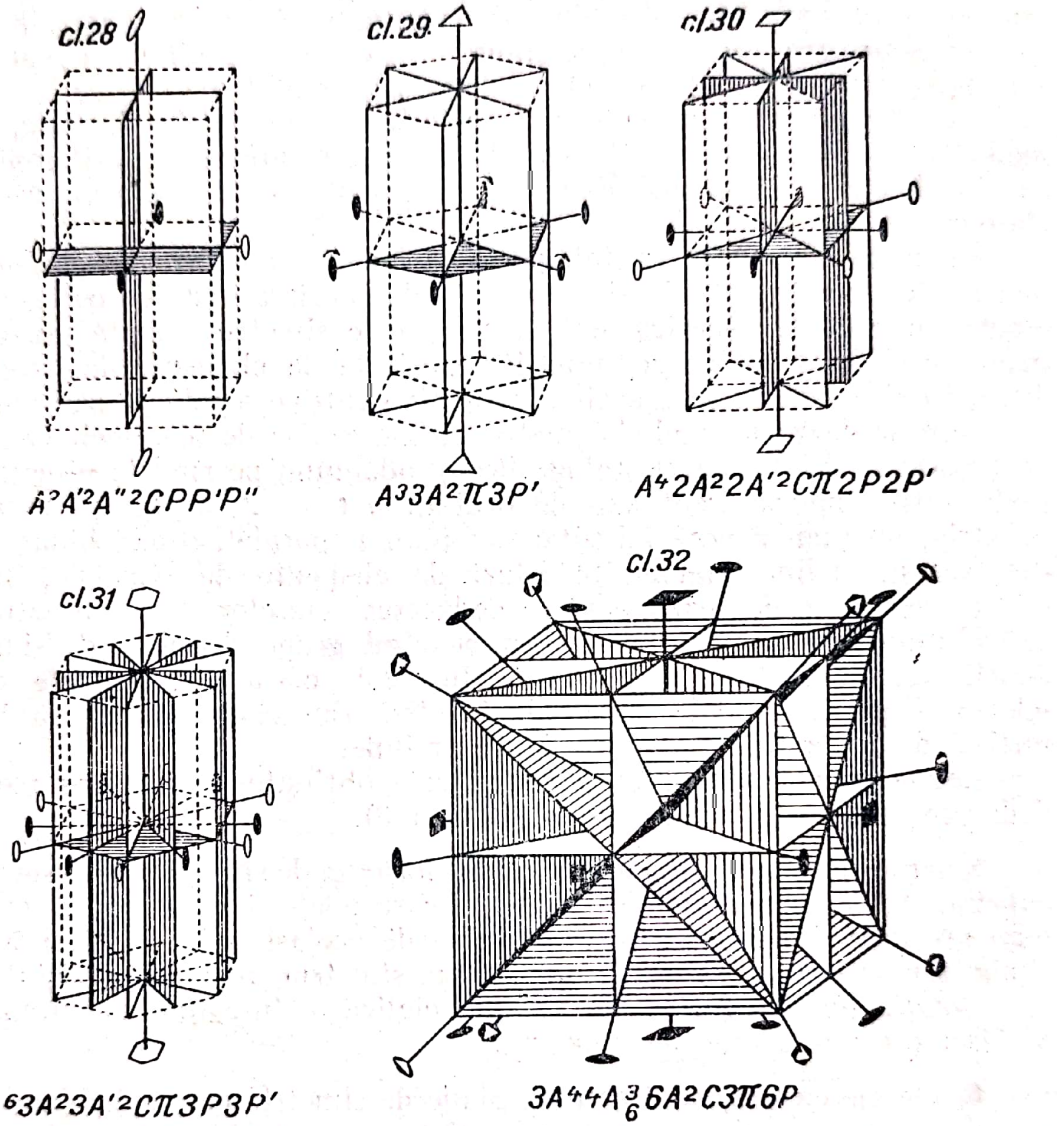


Fig. 95. Clasele de simetrie diedre completate cu planele paralele și perpendiculare pe axele principale și clasa *O* cu planele paralele și perpendiculare pe axele binare.

cl. 28: $A^2A'^2A''^2C\ PP'P''$
cl. 29: $A^33A^2\ \pi\ 3P'$, fără centru
cl. 30: $A^42A^22A'^2C\ \pi\ 2P2P'$
cl. 31: $A^63A^23A'^2C\ \pi\ 3P3P'$
cl. 32: $3A^44A^3_6\,6A^2C3\ \pi\ 6P$

Acestea sînt toate posibilitățile de asociere a elementelor de simetrie la poliedrele cristaline în ipoteza structurii reticulare a cristalelor. Există deci numai 32 de tipuri de simetrie posibile pentru cristale și nici o proprie-

tate a cristalelor nu se opune la existența acestor 32 de clase de simetrie. Toate cristalele cunoscute pot fi repartizate uneia din cele 32 de clase.

Înainte de a se face deducția pe cale matematică a acestor clase de simetrie, cea mai mare parte din ele erau cunoscute. Afară de două clase pentru care nu s-au găsit încă exemple sigure, toate celelalte clase au reprezentanți atît între cristalele naturale cît și între cele sintetice.

În tabela 2 sînt grupate sistematic toate clasele de simetrie, conform modului de deducere expus. În această tabelă sînt prezentate atît combinațiile cu giroide cît și cele cu axe de inversiune, pentru unele avantaje în gruparea claselor de simetrie.

În unele tratate de cristalografie se face întîi deducerea claselor de simetrie care au direcții de simetrie singulare (direcții unice care nu se mai repetă în cristal); acestea pot fi o axă de simetrie simplă sau o axă de inversiune. Apoi se fac combinațiile posibile de elemente de simetrie fără direcții unice (în care axe de simetrie echivalente se repetă de mai multe ori).

Se procedează în mod sistematic, ținînd seama de teoremele ce se aplică la deducerea simetriilor cristalografice și adăugînd pe rînd la direcția unică, luată întîi singură drept axă de ordinul n (=1, 2, 3, 4, 6), un centru de simetrie, un plan π perpendicular, un plan P paralel, o axă binară perpendiculară și, în fine, mai multe feluri de elemente de simetrie, simultan.

La fel se procedează pentru deducerea claselor fără direcții unice.

Urmînd această cale, se obțin pe rînd grupe de clase de simetrie ce poartă numele de clase primitive (ciclice, fără clasa A^2), centrate, cu plane (ciclice + plane paralele $\|$), axiale (diedre, plus clasa A^2), planaxiale, primitive de inversiune, planare de inversiune.

Aceste grupe coincid în parte cu cele obținute prin prima metodă de deducere expusă în acest manual (tabela 3).

Notarea claselor de simetrie. Pe lîngă formula de simetrie desfășurată, care cuprinde toate elementele de simetrie și care poate fi concentrată prin însumarea tuturor planelor și a tuturor axelor de același ordin, se întrebuințează simboluri care redau în formă prescurtată simetria unei clase cristalografice.

Notația lui Schoenflies. *a*) Clasele ciclice se înseamnă cu simbolul C_n, n fiind ordinul axelor de simetrie;

b) clasele ciclice combinate cu plane de simetrie perpendiculare pe axele principale de simetrie se notează C_{nh} (h însemnînd plan orizontal), dacă planele de simetrie sînt paralele cu axele principale, simbolul este C_{nv} (vertical);

c) clasele diedre au simbolul D_n. De exemplu: $D_3 = A^3 3A^2$;

d) D_{nh} este simbolul claselor diedre combinate cu un plan perpendicular pe axa principală (h = orizontal);

e) S_n este simbolul claselor cu giroide, de exemplu, S_4 este tetragiroida, iar $C_i = S_2$ și $C_{3i} = S_6$ sînt axe de inversiune;

f) D_{nd} reprezintă clasele cu giroide care au axe binare perpendiculare pe ele și la care apar plane bisectoare (diagonale);

g) T și O reprezintă simbolul claselor cu axele tetraedrului, respectiv ale octaedrului; T_h, T_d, O_h cu planele respective.

Fiecare simbol presupune combinația mintală a tuturor elementelor de simetrie pe baza teoremelor cunoscute. Așa, de exemplu, O_h înseamnă urmă-

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Deducerea celor 32 de clase de simetrie ale cristalelor

Sistemul cristalografic	Direcții principale	A^n	$A^n n A^2$	A^n_{2n}	A^n_i	$A^n \pi (\perp)$	$A^n n P (\parallel)$	$A^n_{2n} n A^2 n P(C)$	$A^n_i n P n A^2$	$A^n n A^2 (n+1) P(C)$
		Ciclice	Diedre	Giroide	Axe de inversiune	Ciclice + π	Ciclice + P	Giroide + $A^2 + P$	Axe de inversiune	Diedre + π + $P(C)$
Triclinic	O singură axă A^n principală de simetrie	1 A^1	$(A^1 1 A^2 = A^2)$	12 $A^1_2 = C = (A^1_i)$		15 π sau P	(P)	$(A^2 PC)$		$(A^2 2P)$
Monoclinic		2 A^2			$(A^2_i = P)$	16 $A^2 C\pi$				
Rombic			6 $A^2 2A^2 = 3A^2$				21 $A^2 2P$			28 $A^2 2A^2 \pi 2PC = 3A^2 C 3P$
Romboedric (respectiv trigonal)*		3 A^3	7 $A^3 3A^2$	14 $A^3_6 = A^3 C = (A^3_i)$		17 $A^3 \pi$ (trigonal sau hexagonal)	22 $A^3 3P$	27 $A^3_6 3A^2 3PC = A^3 3A^2 C 3P$		29 $A^3 3A^2 \pi 3P'$ (trigonal sau hexagonal)
Pătratic		4 A^4	8 $A^4 4A^2$	13 $A^2_4 = (A^4_i)$		18 $A^4 C\pi$	23 $A^4 4P$	26 $A^2_4 2A^2 2P' = (A^4_i 2A^2 2P')$		30 $A^4 4A^2 \pi 4PC$
Hexagonal		5 A^6	9 $A^6 6A^2$	—	$(A^6_i = A^3 \pi)$	19 $A^6 C\pi$	24 $A^6 6P$		$(A^6_i 3A^2 3P')$	31 $A^6 6A^2 \pi 6PC$
Cubic	Mai multe axe A^n de ordin superior	10 T $3A^2 4A^2$	11 O $3A^4 4A^3 6A^2$			20 $T + \pi$ $3A^2 4A^3_6 C 3\pi$	25 $T + P$ $3A^2_4 4A^3 6P$			32 $O \neq \pi + P$ $3A^4 4A^3_6 6A^2 3\pi 6PC$

* V. explicația la p. 141

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 3

Clasele de simetrie ale cristalelor
(după A. V. Gadolin)

Categoria	Sistemul cristalografic (singonia)	Primitive A^n	Centrate $A^nC\ (\pi)$	Planare A^nnP	Axiale A^nnA^2	Planaxiale $A^nnA^2\pi nPC$	Primitive de inversiune (giroidale) A_i^n	Planare de inversiune (giroidale) $A_i^nnA^2nP'$
Inferioară	Triclinic	1 A^1	2 $A^1C = C$					
	Monoclinic	$[A^2]$ vezi 4	$[A^2C\pi]$ vezi 5	3 $A^1P = P$	4 $A^1A^2 = A^2$	5 $A^11A^2PC = A^2PC$		
	Rombic			6 A^22P	7 $A^22A^2 = 3A^2$	8 $A^22A^2\pi 2PC = 3A^23PC$		
Medie	Trigonal	9 A^3	10 A^3C	11 A^33P	12 A^23A^2	13 A^33A^23PC		
	Tetragonal	14 A^4	15 $A^4\pi C$	16 A^44P	17 A^44A^2	18 $A^44A^2\pi 4PC = A^44A^25PC$	19 $A_i^4 = A_4^2$	20 $A_i^42A^22P' = A_4^22A^22P'$
	Hexagonal	21 A^6	22 $A^6\pi C$	23 A^66P	24 A^66A^2	25 $A^66A^2\pi 6PC = A^66A^27PC$	26 $A = {}^3A_i^6P$	27 $A_i^63A^23P' = A^33A^24P$
Superioară	Cubic	28 $4A^33A^2$	29 $4A^33A^23\pi C$	30 $4A^33A^26P = 4A^33A_i^46P$	31 $3A^44A^36A^2$	32 $3A^44A^36A^23\pi 6PC = 3A^44A^36A^29PC$		

toarea operație mintală: la axele octaedrului (O) se adaugă un plan orizontal (h), care fiind perpendicular pe o axă A^4, vor rezulta trei plane π, perpendiculare pe cele trei axe A^4. Conform teoremei IV, apare centrul, din care cauză axele A^2 comportă șase plane perpendiculare pe ele. Astfel se deduce formula completă corespunzătoare simbolului.

Notația Hermann — Mauguin. Se folosesc notațiile simplificate ale axelor de simetrie simple (1...6), ale axelor de inversiune ($\bar{1}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$) și a planului de simetrie (m) și liniuța de fracție pentru poziția perpendiculară a unor axe de simetrie față de planele corespunzătoare. Formulele claselor de simetrie sînt astfel prescurtate încît redau numai elementele caracteristice necesare deducerii formulei complete prin aplicarea teoremelor de deducere cunoscute.

De exemplu: $\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ înseamnă o axă de ordinul 6 cu un plan de simetrie perpendicular pe ea, deci, implicit, un centru de simetrie, axe de ordinul 2 de două categorii (A și A') cu planele respective (P și P') perpendiculare pe ele; ținînd seama de axa senară, deducem numărul axelor binare și al planelor perpendiculare pe ele.

Alt exemplu: $m\ m\ 2$, o axă binară și două plane paralele cu axa.

Notația lui A. V. Șubnikov. Se folosesc aceleași notații pentru axele de simetrie simple și planele de simetrie; se utilizează giroidele în locul axelor de inversiune, cu notație analogă ($\overline{2}$, $\overline{4}$, $\overline{6}$). Relațiile dintre elementele de simetrie se concretizează în felul următor:

cu: (două puncte în loc de liniuță de fracție) se notează poziția perpendiculară;

cu . (un punct) se notează poziția paralelă;

raportul între două numere înseamnă că axele de ordinul respectiv nu sînt perpendiculare între ele.

De exemplu: $m.6:m$ înseamnă o axă A^6 cu care stau paralele plane de simetrie (în număr de șase) și perpendicular un plan de simetrie (π), axa fiind de ordin par apare C, care aduce cu sine șase axe perpendiculare pe planele paralele cu A^6.

Alt exemplu: 3/4 înseamnă că există axe de ordinul 3 și 4 care nu se întretaie după unghiuri drepte; vor fi 3 axe cuaternare și 4 axe ternare bipolare care comportă 6 axe binare.

Această notație îmbunătățește notația Hermann-Mauguin, prezintă clar relațiile dintre elementele de simetrie și este mai concisă, cuprinzînd caracterul esențial al simetriei din care derivă, implicit, prin teoremele cunoscute, întreaga formulă de simetrie a clasei respective.

Cele două notații sînt arătate comparativ în ultimele coloane ale tabelei 4. De asemenea, s-a mai adăugat o coloană cu simbolul internațional în uz.

3. Clasificarea celor 32 de simetrii posibile la cristale

Gruparea claselor de simetrie pe baza simetriei rețelei. Cunoscînd toate combinațiile de elemente de simetrie ce pot apărea la poliedrele cristaline, rămîne să se facă o clasificare a acestor poliedre în grupe de clase de sime-

trie avînd elemente de simetrie caracteristice similare. Criteriile pe care se bazează această grupare pot fi scoase din structura reticulară a cristalelor, ţinînd seama de simetria reţelelor respective, sau pot fi deduse din legăturile zonale ale feţelor cristalului, pe baza cărora se face şi alegerea sistemului de referinţă adecvat.

Simetria reţelei. În deducerea celor 32 clase de simetrie, s-a avut în vedere numai simetria formei externe a cristalului. Cristalele sînt însă formate din atomi grupaţi ca nodurile unei reţele tridimensionale. S-a văzut că sînt atîtea reţele identice cîte feluri de atomi constituie cristalul. Toate aceste reţele sînt întrepătrunse în aşa fel, încît, dacă se ia în considerare reţeaua unui fel de atomi, toţi ceilalţi atomi, diferiţi de primii, sînt cuprinşi în ochiul sau celula reţelei considerate, constituind motivul reţelei. Cum s-a mai arătat, trebuie să se facă distincţie între forma celulei (reţeaua) şi conţinutul ei eterogen (motivul reţelei). De aceea se va trata separat simetria reţelei de simetria motivului cristalin.

Simetria reţelei este simetria dispoziţiei punctelor identice de pe reţea, pe cînd simetria motivului exprimă felul de aşezare a atomilor din interiorul celulei, adică relaţiile ce există între reţelele punctelor din motivul cristalin. Între aceste simetrii şi cele 32 de clase de simetrie posibile la cristale sînt legături strînse.

Se va studia în primul rînd simetria formei reticulare, determinînd tipurile de simetrie posibile la reţele, pe baza cărora se va proceda la clasificarea celor 32 de feluri de simetrie ale formei externe.

Pentru a vedea care sînt tipurile de simetrie care se întîlnesc la reţele, trebuie luate în considerare următoarele două teoreme:

Teorema A: Fiecare nod al reţelei este un centru de simetrie: de asemenea centrul celulei, centrul fiecărei feţe a celulei, precum şi mijlocul fiecărei laturi a celulei.

Teorema B: Dacă o reţea are o axă de ordinul n superior lui 2, există n axe binare perpendiculare pe A^n.

Prima teoremă este foarte uşor de înţeles. E suficient să ne reamintim că într-un şir reticular distanţa între punctele identice este aceeaşi. Deci fiecare nod va fi un centru de simetrie pentru cele două noduri învecinate, între care e situat pe un şir reticular. De asemenea, mijlocul distanţei dintre două noduri învecinate pe un şir reticular este un centru de simetrie. Prin toate nodurile unei celule luate cîte două trece un şir reticular. Deci atît centrul celulei şi centrele feţelor celulei sînt centre de simetrie ale reţelei, ca de altfel şi mijlocul laturii celulei.

A doua teoremă este reciproca teoremei: dacă o figură are n axe binare în acelaşi plan, ea are o axă de ordin n perpendiculară pe plan. Reciproca este adevărată numai în cazul reţelelor şi cînd n este mai mare decît 2.

Simetria reţelei este condiţionată de cele două teoreme de mai sus. Dacă se controlează care din cele 32 de clase de simetrie îndeplinesc aceste două condiţii, se va vedea că numai şapte clase de simetrie îndeplinesc condiţiile teoremelor *A* şi *B*.

Scanned with OKEN Scanner

În primul rînd trebuie înlăturate toate tipurile de simetrie lipsite de un centru de simetrie (condiția *A*); rămîn, deci, numai cele 11 clase cu centru de simetrie, și anume:

cl. 12...$\underline{C}$
cl. 14...$A^3C = A_6^3C$
cl. 16...$\underline{A^2CP}$
cl. 18...$\underline{A^3C\pi}$
cl. 19...$A^4C\pi$
cl. 20...$4A^33A^2C3\pi$
cl. 27...$\underline{A^33A^2C3P}$
cl. 28...$\underline{A^2A'^2A''^2CPP'P''}$
cl. 30...$\underline{A^42A^22A'^2C\pi 2P2P'}$
cl. 31...$\underline{A^63A^23A'^2C\pi 3P3P'}$
cl. 32...$\underline{3A^44A_6^36A^2C3\pi 6P}$

Din acestea, condiția a doua (teorema *B*) este îndeplinită numai de cele șapte clase subliniate mai sus. Celelalte patru clase nu prezintă axe binare perpendiculare pe axele de ordin superior.

În concluzie, *din cele 32 de tipuri de simetrie posibile la cristale numai șapte sînt posibile și pentru rețele*. Celula unei rețele considerată ca fiind omogenă (făcînd abstracție de conținutul ei eterogen) poate avea numai una din cele șapte simetrii de mai sus.

Clase holoedrice și clase meriedrice. Mineralele care cristalizează în una din cele șapte clase de simetrie, posibile și la rețele, vor avea la cristale aceleași elemente de simetrie ca și rețeaua corespunzătoare lor; sau, invers, rețeaua are toate elementele de simetrie ale cristalului. În cazul celor 25 de clase de simetrie însă, care nu întrunesc condițiile *A* și *B* de mai sus, formula de simetrie a cristalului este mai scăzută; rețeaua corespunzătoare posedă pe lîngă elementele de simetrie ale cristalului și alte *elemente de simetrie suplimentare*, pînă la completarea uneia din cele șapte formule de simetrie posibile pentru rețele.

Simetria cristalelor care au același grad de simetrie ca și rețeaua corespunzătoare se numește *holoedrică*, în opoziție cu simetria *meriedrică* a cristalelor care au mai puține elemente de simetrie decît rețeaua lor.

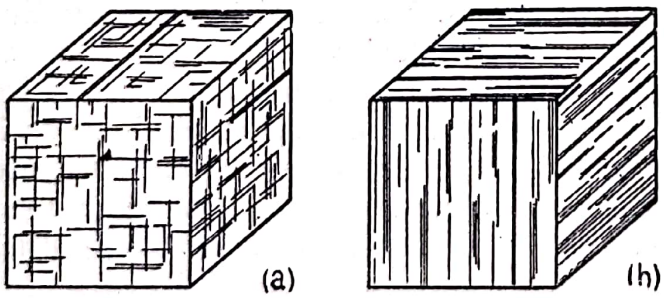


Fig. 96. Cuburi cu simetrie diferită:
a — cub de galenă cu simetrie holoedrică; *b* — cub de pirită cu simetrie meriedrică.

Așa, de exemplu, galena (PbS) cristalizează sub formă de cuburi; toate fețele acestui cristal sînt egale între ele și nu se deosebesc prin nimic una de alta. Simetria cristalului este aceea a unui cub și este aceeași ca și a rețelei. Simetria galenei este deci holoedrică.

Alt exemplu: pirita (FeS_2) cristalizează de obicei tot sub forma de cuburi. Fețele acestor cuburi nu mai sînt identice; ele prezintă adesea striații paralele foarte fine a căror direcție diferă de la o față la alta, și anume striațiile unei fețe sînt perpendiculare pe striațiile fețelor vecine (fig. 96). Din cauza striațiilor, simetria fizică a unei fețe de pirită este mai redusă ca aceea a feței de galenă. Așa de exemplu, pe cînd

la o față a cubului de galenă axa ce iese prin mijlocul ei este o axă de simetrie A^4, la fața cubului de pirită, axa aceasta nu mai este decît o axă A^2, cu toată forma exterioară de cub, care este și forma celulei rețelei respective. Simetria fizică a feței este însă aceeași ca simetria cristalului; în consecință, cristalul de pirită are o simetrie meriedrică, mai scăzută decît aceea a rețelei, care este holoedrică.

Există deci șapte clase de simetrie holoedrice și 25 de clase de simetrie meriedrice. Pentru a trece de la o simetrie meriedrică la simetria holoedrică a rețelei respective, va trebui să se adauge la formula de simetrie a cristalului noi elemente de simetrie.

De exemplu: un cristal care nu are decît un plan de simetrie face parte din clasa P. Neavînd centru de simetrie, această formulă nu poate exprima simetria unei rețele. Rețeaua acestui cristal va avea în tot cazul elementele de simetrie ale cristalului, deci planul P, dar va trebui neapărat să aibă și un centru de simetrie (condiția A). Prezența unui plan și a unui centru de simetrie implică însă și existența unei axe de ordin par (cf. teoremei IV), deci cel puțin un A^2 perpendicular pe acest plan. Așadar, simetria rețelei cristalului din clasa P va fi mai ridicată decît a cristalului și va fi cel puțin A^2CP. A^2 și C sînt elementele de simetrie suplimentare care aparțin numai rețelei și care lipsesc cristalului. Clasa P este o clasă meriedrică corespunzătoare clasei holoedrice A^2CP.

Elementele de simetrie suplimentare sînt elemente de simetrie binară, conform teoremelor A și B. Se poate deci obține formula de simetrie a claselor holoedrice, plecînd de la clasele meriedrice cu formula cea mai simplă și adăugînd treptat elemente de simetrie binară, — centru, axă binară sau plan de simetrie, — împreună cu elementele de simetrie impuse de teoremele relative la simetrie, urmînd aproximativ calea deducției claselor de simetrie.

Se poate urma însă și calea inversă, și anume pornind de la fiecare din cele șapte clase holoedrice, prin suprimarea sistematică și succesivă a elementelor de simetrie suplimentare ale rețelei, în limitele permise de teoremele relative la simetrie, se obțin pe rînd toate clasele meriedrice, care pot fi astfel grupate în jurul celor șapte holoedrii.

Se deosebesc trei ordine (sau grade) de meriedrie, după cum e nevoie de a se adăuga (sau suprima) unul singur, două sau trei elemente de simetrie binară independente, împreună cu elementele de simetrie de care sînt legate în mod necesar, pentru a trece de la simetria meriedrică a cristalului la cea holoedrică a rețelei (sau invers). Aceste trei grade de meriedrie sînt: hemiedria, tetartoedria și ogdoedria.

Hemiedrice se numesc cristalele, respectiv clasele de simetrie, la a căror formulă de simetrie trebuie să se mai adauge un singur element de simetrie binar pentru a obține simetria holoedrică a rețelei corespunzătoare. În general, formele poliedrice simple din clasa hemiedrică au numai jumătate din numărul fețelor formei simple holoedrice corespunzătoare, cu același fel de fețe. Așa, de exemplu, tetraedrul, care este format din patru fețe triunghiuri echilaterale, este o formă simplă corespunzătoare octaedrului, care e format din opt fețe tot triunghiuri echilaterale (fig. 97). Tetraedrul este deci hemiedric. El are formula de simetrie $3A_4^2\ 4A^3\ 6P$.

Dacă se introduc axe A^2 perpendiculare pe axele A^3, vor apărea șase axe A^2, care, din cauza celor șase P pe care sînt de asemenea perpendiculare, comportă existența unui C; acesta, combinat cu axele A_4^2, care au devenit acum axe A^4, determină și existența a trei π perpendiculare pe cele trei A^4. În felul acesta, prin introducerea unui singur element binar, care prin jocul teoremelor simetriei aduce cu sine o serie de elemente noi de simetrie, se deduce formula holoedrică a rețelei, care este aceea a octaedrului.

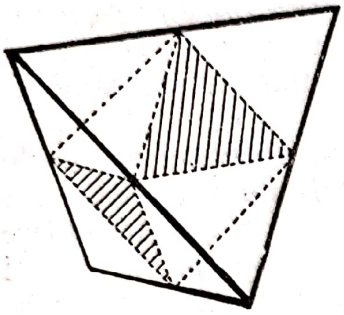


Fig. 97. Tetraedrul, forma hemiedrică a octaedrului.

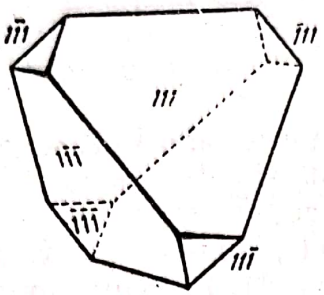


Fig. 98. Forme hemiedrice corelate; tetraedru pozitiv_(111) și tetraedru negativ (111).

Invers, suprimînd axele A^2 ale octaedrului, va trebui să se suprime și celelalte elemente de simetrie legate de axele binare; se obține astfel simetria hemiedrică a tetraedrului.

Prin această operație rezultă de fapt două forme simple hemiedrice, care sînt simetrice între ele în raport cu elementele de simetrie suprimate (fig. 98). Cele două forme hemiedrice simetrice sînt complementare sau *corelate*. Două forme hemiedrice corelate pot constitui împreună o formă holoedrică simplă.

Tetartoedrice sînt cristalele cărora trebuie să li se adauge succesiv două elemente binare independente, împreună cu elementele de simetrie cu care sînt asociate în mod necesar, pentru a completa simetria holoedrică a rețelei respective. Tetartoedria este deci hemiedria unei hemiedrii. Formele simple tetartoedrice au numai 1/4 din numărul fețelor formei simple holoedrice corespunzătoare. Așa, de exemplu, dodecaedrul pentagonal tetartoedric (tetraedric) din sistemul cubic este forma tetartoedrică (cu 12 fețe) a hexakisoctaedrului (cu 48 fețe), cum se vede în figura 99. Sînt patru forme tetartoedrice corelate. Formula de simetrie a acestui tetartoedru este $3A_4^2\ 4A^3$. Prin introducerea unui C, formula de simetrie devine: $3A_4^2 4A^3 C\, 3\pi$; apoi, adăugînd șase axe A^2, din cauza prezenței centrului trebuie să se introducă și șase P, iar cele trei axe A_4^2 devin $3A^4$.

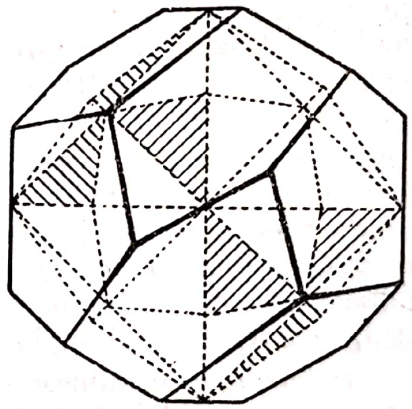


Fig. 99. Dodecaedrul pentagonal tetraedric, formă tetartoedrică a hexakisoctaedrului.

Ogdoedria este o triplă hemiedrie. Un ogdoedru prezintă numai a opta parte din numărul fețelor formei simple holoedrice respective. Nu se cunoaște decît un singur caz de ogdoedrie, și anume clasa A^3, a cărei formă simplă, piramida trigonală de specia a III-a, are trei fețe de piramidă, închise de un pedion bazal. Sînt 8 forme ogdoedrice corelate de specia a III-a.

Această formă poate fi considerată ca formă hemiedrică a trapezoedrului trigonal (cu 6 fețe), sau formă tetartoedrică a trapezoedrului hexagonal (cu

12 fețe) sau, în fine, forma ogdoedrică a unei bipiramide dihexagonale (cu 24 de fețe), cum se poate vedea din figura 100.

Clasele meriedrice pot fi deci considerate toate ca hemiedrii, fie că sînt hemiedria unei holoedrii, fie că sînt hemiedria unei alte hemiedrii sau chiar a unei tetartoedrii (un singur caz).

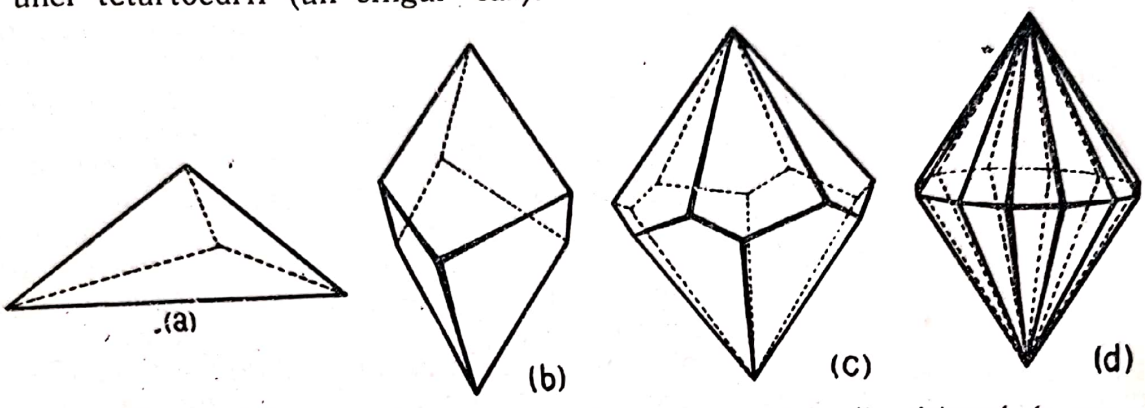


Fig. 100. Cele trei grade de meriedrii exemplificate pe cristale din sistemul hexagonal (în sens larg):
a — piramida trigonală, ogdoedrie; *b* — trapezoedrul trigonal, tetartoedrie; *c* — trapezoedrul hexagonal, hemiedrie; *d* — bipiramida dihexagonală, holoedrie.

Se pot deosebi *trei feluri de hemiedrii*, după felul elementelor de simetrie suplimentare ce trebuie adăugate pentru a trece la forma holoedrică corespunzătoare.

Dacă simetria hemiedrică posedă numai axe de simetrie, atunci hemiedria se numește *holoaxă*. Pentru a trece la formula rețelei corespunzătoare, trebuie adăugat un centru și, implicit, conform teoremei IV, plane de simetrie. Formele simple corelate nu sînt superpozabile. Ele sînt simetrice între ele în raport cu centrul și cu planul de simetrie, care lipsesc formelor holoaxe, se comportă deci una față de cealaltă ca mîna dreaptă față de mîna stîngă. Astfel de forme se numesc *enantiomorfe* și sînt de două feluri: *drepte* și *stîngi*. Exemple: trapezoedrii trigonali (fig. 101), trapezoedrii pătratici și trapezoedrii hexagonali, plagiedrul cubic ș.a.

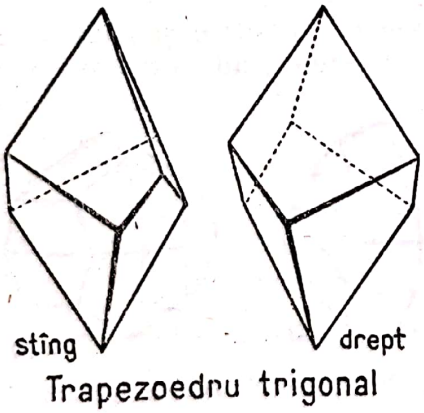


Fig. 101. Forme hemiedrice corelate enantiomorfe.

Dacă hemiedria posedă numai axe polare sau plane de simetrie paralele cu axele polare, atunci rețeaua posedă ca elemente suplimentare un centru și implicit axe binare (conform teoremei IV). Hemiedria se numește *antihemiedrie* (antimorfă). Întrucît lipsește centrul de simetrie și planul principal din simetria holoedrică corespunzătoare, formele sînt înjumătățite; rezultă două forme corelate care sînt superpozabile, deoarece sînt simetrice în raport cu o axă suplimentară a rețelei. Cele mai multe forme sînt *hemimorfe*, adică jumătăți de forme, cum sînt piramidele cu forme corelate *inferioare* și *superioare* (fig. 102) și diedrele monocli-

nice; bisfenoizii și scalenoedrii pătratici formele tetraedrice și tetartoedrice cubice prezintă forme corelate *pozitive* și *negative* (v. fig.98).

Dacă hemiedria posedă un plan de simetrie perpendicular pe axa principală de simetrie și un centru de simetrie, atunci rețeaua posedă ca elemente suplimentare cel puțin o axă binară și planul perpendicular pe aceasta. Hemiedria se numește *parahemiedrie* (paramorfă), deoarece existența centrului determină prezența de fețe paralele. Cele două forme simple corelate *pozitive* și *negative* sînt superpozabile în raport cu axa binară suplimentară a rețelei. De exemplu: dodecaedrul pentagonal (v. planșa VI) și diploedrul (fig. 103).

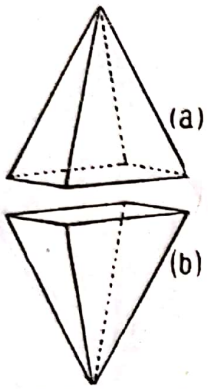


Fig. 102. Forme hemimorfe corelate:
a — piramida pătratică superioară;
b — piramida pătratică inferioară.

Ținînd seama de gradul de simetrie al poliedrelor cristaline în raport cu simetria rețelei și comparînd denumirile grupelor de clase de simetrie rezultate din operațiile de deducere descrise mai sus, se remarcă:

clase holoedrice sînt clasele planaxiale și clasa C (7 clase); celelalte clase sînt hemiedrii și tetartoedrii;

hemiedriile enantiomorfe (holoaxe) corespund claselor diedre (plus cl. A^2), respectiv axiale (6 clase);

hemiedriile antimorfe (hemimorfe) sînt clasele planare și planare de inversiune cu axe principale polare (în două cazuri, axe de inversiune, respectiv giroide) și plane paralele cu ele;

hemiedriile paramorfe sînt clasele cu un plan orizontal perpendicular pe axele principale de simetrie, adică clasele „centrate" fără clasa C (4 clase);

hemiedriile caracterizate prin axe polare singulare de simetrie A^1, A^3, A^4, A^6, adică clasele ciclice fără clasa A^2, clasele giroidale necentrate A_4^2, A_4^6, precum și clasa T sînt considerate clase primitive; ele sînt de fapt tetartoedrice (exceptînd A^1, hemiedrică), majoritatea antimorfe, în parte hemimorfe.

Rețelele lui Bravais. Reluînd cele 32 de clase de simetrie și căutînd să determinăm de la caz la caz formula de simetrie a rețelei, adică a holoedriei corespunzătoare, se ajunge a se grupa toate aceste clase în jurul celor șapte holoedrii. Fiecare holoedrie, împreună cu clasele meriedrice strîns legate de ea prin prezența elementelor de simetrie caracteristice, constituie un *sistem cristalografic* sau o *singonie*.

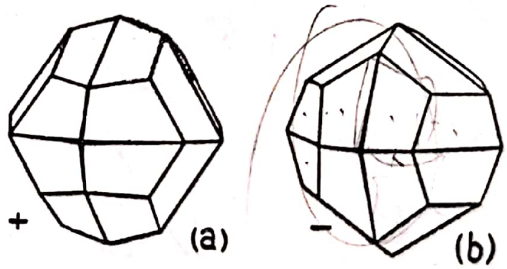


Fig. 103. Forme hemiedrice paramorfe:
a — diploedrul pozitiv; *b* — diploedrul negativ.

Din punctul de vedere al simetriei rețelei, se pot repartiza deci cele 32 de clase de simetrie la șapte sisteme cristalografice. Acestea sînt sistemele (singoniile): triclinic, monoclinic, rombic, pătratic, romboedric, hexagonal și cubic. Ele pot fi grupate în trei categorii: inferioară (triclinic, monoclinic și rombic), medie (pătratic, romboedric, hexagonal) și superioară (cubic).

Fiecărui sistem cristalografic îi corespunde o anumită rețea, care poate fi dedusă construind *forma primitivă* a sistemului, adică *paralelipipedul elemen-*

tar al rețelei. Luînd, pe cele trei axe cristalografice ca șiruri reticulare conjugate, perioada fiecărui șir egală cu parametrul fundamental al axei respective, se construiește celula rețelei, cu nodurile în colțuri.

Simetriile holoedrice mai permit însă și alte moduri de distribuție a punctelor identice, nu numai în colțurile paralelipipedului primitiv. Punctele identice pot fi așezate și în centrul anumitor fețe, în centrul tuturor fețelor sau în centrul paralelipipedului, dînd naștere la rețele centrate, a căror formulă de simetrie este tot holoedrică.

În felul acesta, dacă se ține seama și de rețelele centrate, se pot deosebi 14 paralelipipede elementare, numite și rețelele lui Bravais. Se înțelege că numai șapte din aceste paralelipipede elementare sînt simple, adică avînd noduri numai în colțuri. Restul, fiind rețele centrate, vor fi multipli ai celulei, adică ai celui mai mic ochi al rețelei tridimensionale (planșa I).

Cu ajutorul rețelelor lui Bravais se poate explica cu ușurință structura reticulară a cristalelor. Așa, de exemplu, structura multor elemente corespunde întocmai cu dispoziția punctelor identice într-o rețea Bravais. Astfel: rețeaua cubică cu toate fețele centrate este modelul după care sînt așezați atomii de Cu, Ag, Au, Pt, Al, Pb, Fe (între 906 și 1 401°C) în cristalele respective; aranjamentul după modelul rețelei cubice cu interiorul centrat se întîlnește la cristalele de W, Ba, V, Nb, Ta, Mo și Fe (sub 906°C și peste 1401°C). Chiar cele mai complicate structuri ale substanțelor cu mai mulți atomi pot fi definite ca fiind formate din o serie paralelă de rețele Bravais întrepătrunse. Așa, de exemplu, sarea gemă este formată din două rețele cubice cu fețele centrate, una de clor și alta de sodiu, astfel întrepătrunse, încît atomii de Cl se află la mijlocul distanței între atomii de Na.

Fiecare rețea Bravais cuprinde cele trei componente de translație *a*, *b*, *c*, fiind de fapt o grupă de translație. Se folosește următoarea notație pentru aceste rețele:

P = rețeaua *primitivă*, triclinică, monoclinică, rombică, pătratică, hexagonală, cubică;

I = rețeaua *centrată intern*, rombică, pătratică, cubică;

F = rețeaua *cu toate fețele centrate*, rombică, cubică;

R = rețeaua *romboedrică*;

C = rețeaua *cu bazele centrate* (axa *c*): monoclinică și rombică.

Forma corespunzătoare sistemului hexagonal, considerată și de noi ca o formă primitivă, este prezentată de unii autori ca o rețea cu bazele centrate rezultată din alăturarea a trei paralelipipede de simetrie rombică rotite unul față de altul de 120°.

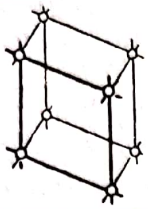
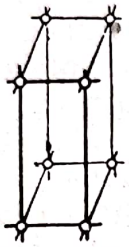
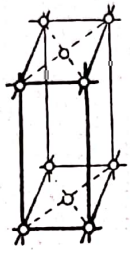
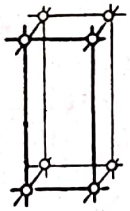
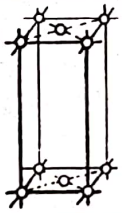
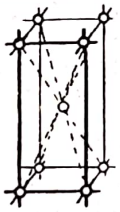
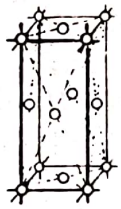
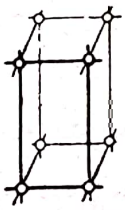
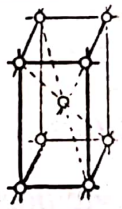
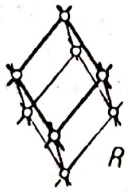
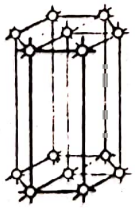
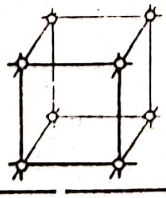
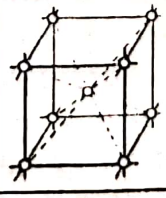
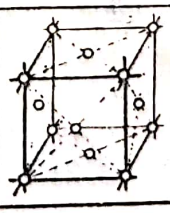
Aceste notații se folosesc la caracterizarea sistemelor spațiale de puncte (v. simetria motivului cristalin).

Gruparea claselor de simetrie pe bază de zone și a sistemului de referință adecvat. La aceeași grupare a claselor de simetrie, se ajunge ținînd seama de felul *zonelor* ce apar pe diversele poliedre cristaline.

Zonele ce se întîlnesc la cristale pot fi de patru feluri: tetragonale, hexagonale, ortogonale și clinogonale.

Într-o *zonă tetragonală* fețele fac între ele unghiuri de 180°, 135°, 90°, 26°34′ (arccot 2) și 18°26′ (arccot 3), în general arccot *n*, *n* fiind un număr

REȚELELE LUI BRAVAIS

Singonia	P	C	I	F
Triclinică				
Monoclinică				
Rombică				
Tetragonală				
Romboedrică				
Hexagonală				
Cubică				

Scanned with OKEN Scanner

sau o fracţie simplă. Într-o zonă tetragonală fiecărei feţe îi corespunde totdeauna o altă faţă echivalentă care face un unghi de 90° cu prima.

Într-o *zonă hexagonală* unghiurile interfaciale sînt de 180°, 150°, 120°, 90°, 60°, 30°, 16°6′ (arccot $2\sqrt{3}$), 10°53½′, (arccot $3\sqrt{3}$) şi, în general, arccot $n\sqrt{3}$, n fiind un număr sau o fracţie simplă. Fiecărei feţe îi corespunde una echivalentă la 60° şi alta la 90°.

În *zonele ortogonale* nu sînt decît unghiuri de 180° şi de 90°, iar în *zonele clinogonale*, care reprezintă cazul general, numai unghiuri de 180°.

Pe baza zonelor existente se determină *sistemele de referinţă* cele mai potrivite care să ne permită o descriere metodică a grupelor de forme cristaline, înrudite prin simetria lor caracteristică.

Aceste sisteme de referinţă, cu ajutorul cărora ne putem da seama de distribuţia în spaţiu a elementelor de simetrie şi de raporturile dintre diversele direcţii ale cristalului (feţe, muchii etc.), constau din trei axe de coordonate, numite *axe cristalografice*, astfel alese încît să coincidă cu trei muchii principale ale cristalului, deci cu trei axe de zonă principale. Acestea corespund în reţea la trei şiruri reticulare conjugate, cu parametrii mici. În alegerea sistemului de referinţă sînt preferate direcţiile care coincid cu axele principale de simetrie sau sînt perpendiculare pe planele de simetrie existente sau care bisectează unghiul a două plane de simetrie echivalente.

Sînt şapte sisteme de axe cristalografice, din care şase* sînt figurate în planşa II şi ale căror caracteristici vor fi precizate cu ocazia descrierii sistemelor cristalografice.

4. Forma cristalelor

Poliedrele cristaline care s-au putut dezvolta liber îmbracă forme variate după felul şi forma feţelor care le delimitează. Din cauza condiţiilor variate ale mediilor în care au crescut cristalele, feţele corespondente pot prezenta dezvoltări diferite chiar la cristalele aceluiaşi mineral, încît foarte adesea cristalele naturale au forme neregulate, abătîndu-se mai mult sau mai puţin de la forma ideală, adică de la acea formă în care feţele corespondente sînt la fel dezvoltate şi la aceeaşi distanţă de centru.

Întrucît însă unghiurile dintre feţele corespondente ale cristalelor unui mineral dat sînt totdeauna egale, fiind constante, se poate uşor deduce simetria cristalului natural neregulat, dacă se construieşte proiecţia stereografică a polilor tuturor feţelor şi dacă se analizează raporturile de poziţie între polii feţelor şi proiecţiile elementelor de simetrie ale cristalului.

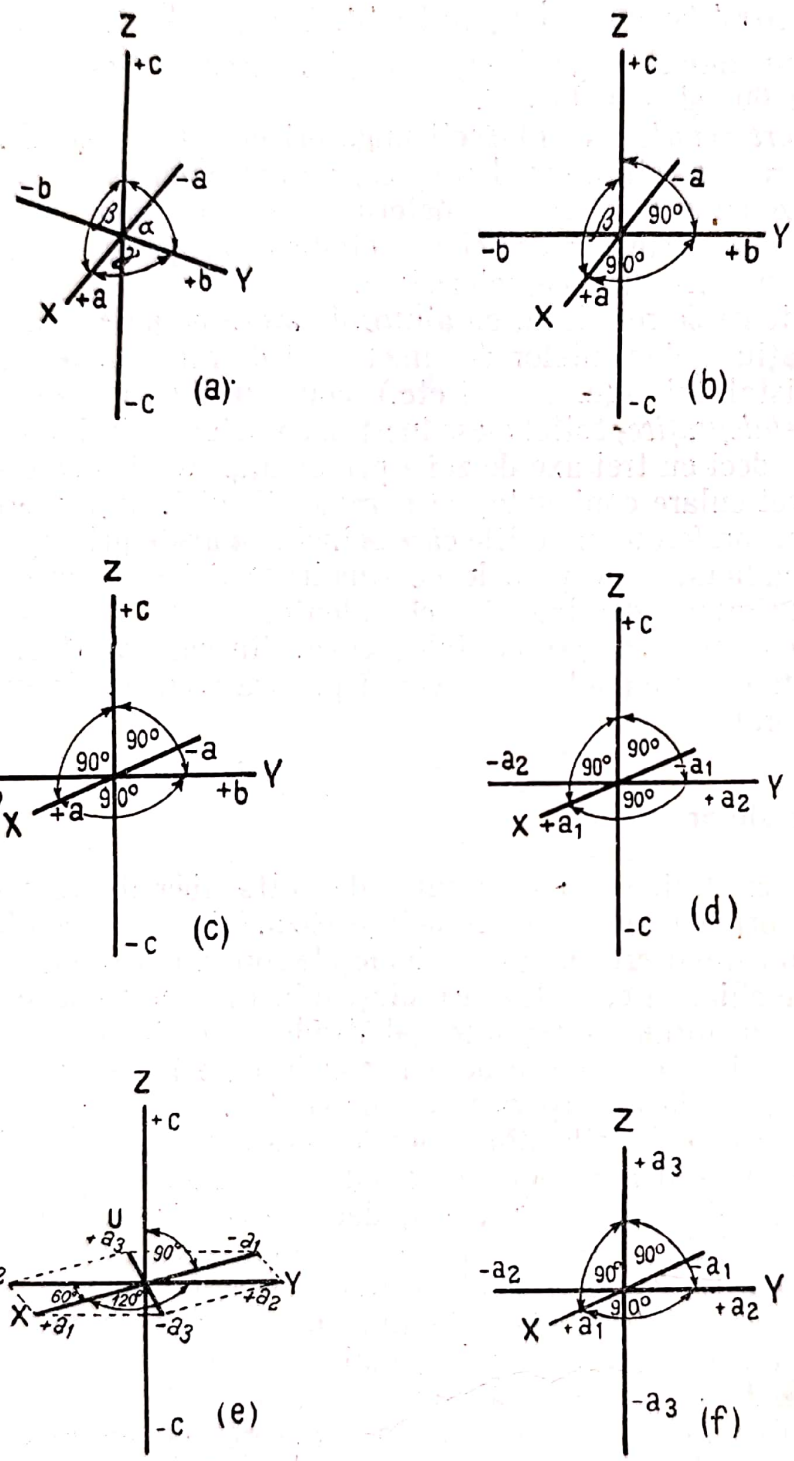
Un poliedru cristalin poate prezenta un singur fel de feţe echivalente şi simetric aşezate, sau poate prezenta mai multe categorii de feţe de formă şi mărime diferite şi cu poziţii simetrice diferite.

În primul caz, cristalele prezintă o *formă simplă*, iar în cazul al doilea, *forma* cristalină este *compusă* din mai multe forme simple.

Cristalele prezintă mai rar o singură formă simplă; de obicei ele sînt limitate de mai multe forme simple combinate. Unele forme simple sînt *des-*

* În fapt, se întrebuinţează numai şase sisteme de axe cristalografice, pentru cristalele romboedrice folosindu-se sistemul de axe hexagonal.

AXELE DE REFERINȚĂ ÎN SISTEMELE CRISTALOGRAFICE



a) — triclinic ; *b*) — monoclinic ; *c*) — rombic ; *d*) — pătratic ; *e*) — hexagonal ; *f*) — cubic.

chise; neputînd închide complet un spaţiu, ele sînt asociate cu alte forme simple, apărînd totdeauna în forme compuse. Formele simple care delimitează complet un spaţiu sînt forme *închise*.

Formele cristalografice simple. Formele simple ale cristalelor pot fi deduse prin repetarea ritmică a unei feţe în raport cu toate elementele de simetrie ale claselor de simetrie existente.

Combinaţiile de elemente de simetrie posibile la cristale fiind limitate (32 de clase), poziţiile echivalente ale unor puncte, direcţii sau feţe în raport cu aceste elemente de simetrie sînt şi ele limitate.

O faţă de cristal poate avea o poziţie *oblică* în raport cu toate elementele de simetrie ale cristalului. În cazul acesta, numărul poziţiilor oblice echivalente, deci al feţelor echivalente, va fi un număr determinat, cel mai mare, într-o clasă de simetrie dată, iar forma simplă obţinută prin repetarea feţei conform formulei de simetrie date va fi o *formă simplă generală* (*hkl*) care caracterizează clasa respectivă de simetrie, care va purta chiar numele formei generale. În cazul cînd poziţia feţelor este perpendiculară, paralelă sau simetrică faţă de elementele de simetrie, ele devin *forme simple particulare*.

Se pot deduce toate formele simple ale cristalelor considerînd poziţiile diferite echivalente pe care le poate avea o faţă în raport cu ansamblul elementelor de simetrie al tuturor celor 32 de formule de simetrie posibile la cristale.

Această operaţie se poate face cu uşurinţă cu ajutorul proiecţiei stereografice dînd polului stereografic al unei feţe toate poziţiile echivalente comandate de elementele de simetrie existente.

Procedînd sistematic şi dînd unui plan (respectiv unui punct în proiecţie stereografică), pe rînd, o poziţie oblică faţă de toate elementele de simetrie, ale unei formule de simetrie, apoi poziţii paralele, simetrice şi perpendiculare se obţin forme simple formate din una, două, trei, patru, şase, opt, douăsprezece, şaisprezece, douăzeci şi patru şi patruzeci şi opt de feţe, în total 47 de forme simple ce se pot deduce matematic din cele 32 de formule de simetrie cristalografice.

În planşele III—V sînt figurate formele simple ale sistemelor cristalografice grupate pe categorii de simetrii, cu proiecţia lor stereografică, iar în planşa VII, în coloana a patra, sînt figurate formele simple generale cu numărul lor de feţe echivalente.

Formele simple ale sistemelor cristalografice de simetrie inferioară (*singoniile inferioare*) (planşa III).

În *sistemul triclinic* apar numai forme deschise:

— *monoedru* (pedion), o singură faţă, şi

— *pinacoid*, două feţe paralele.

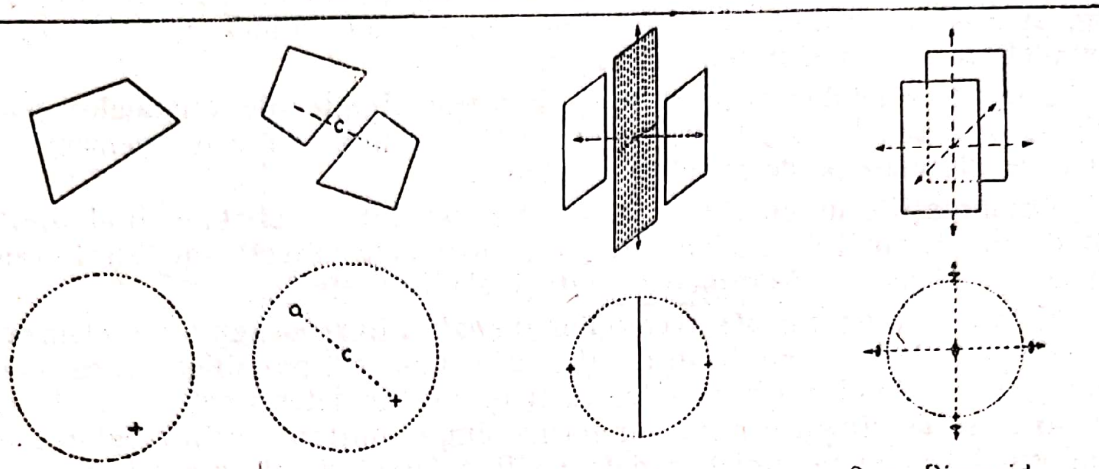
În *sistemul monoclinic*, pe lîngă monoedre şi pinacoizi, mai apar următoarele forme deschise:

— *diedru*: formă constituită din două feţe înclinate ce se întretaie după o muchie. Deosebim:

dom, două feţe simetrice în raport cu un plan de simetrie, şi

sfenoid, două feţe simetrice în raport cu o axă de simetrie; apar forme enantiomorfe;

FORMELE SIMPLE ALE SISTEMELOR CRISTALOGRAFICE DE SIMETRIE INFERIOARĂ

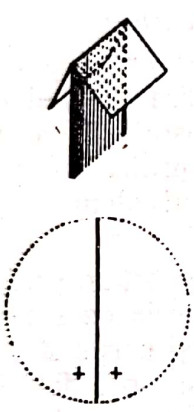


1. Monoedru (Pedion) (*hkl*)

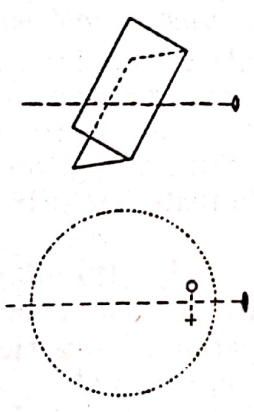
2.*a*. Pinacoid triclinic (*hkl*)

2.*b* Pinacoid monoclinic (010)

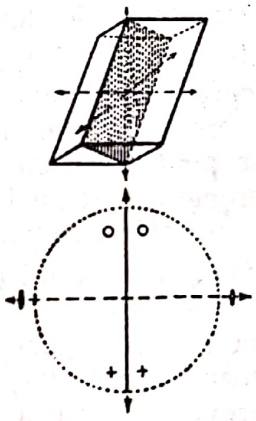
2. *c*. Pinacoid rombic (100)



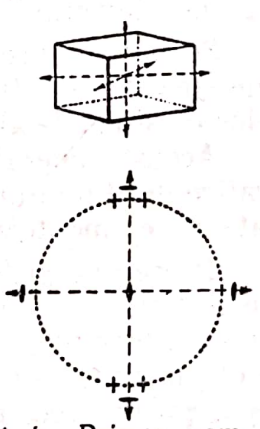
3. *a*. Dom



3. *b*. Sfenoid (drept) (*hkl*)



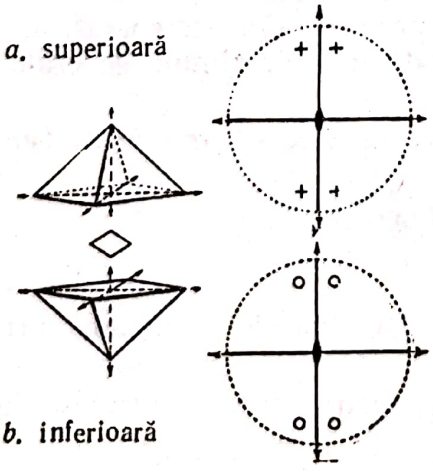
4. *a*. Prisma monoclinică (Sp. IV) (*hkl*)



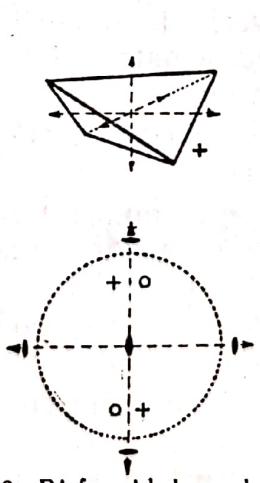
4. *b*. Prisma rombică (verticală) (*hk*0)

a. superioară

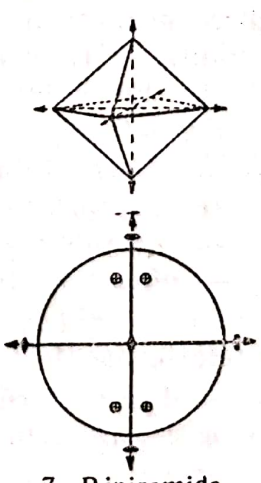
b. inferioară



5. Piramida rombică (*hkl*)



6. Bisfenoidul rombic (pozitiv) (*hkl*)



7. Bipiramida rombică (*hkl*)

— *prisma monoclinică* (clinorombică), constituită din patru feţe paralele două cîte două ce se întretaie după muchii paralele şi cu secţiunea romb, înclinată faţă de muchiile prismei.

În *sistemul rombic*, pe lîngă monoedre, pinacoizi şi diedre, se întîlnesc următoarele forme deschise:

— *prisma rombică* (ortorombică), cu patru feţe paralele cîte două, cu secţiunea romb perpendiculară pe muchiile prismei;

— *piramida rombică*, formată din patru feţe ce se întretaie într-un punct, vîrful piramidei, baza ei fiind un romb;

şi următoarele forme închise:

— *bisfenoidul* sau *tetraedrul rombic*, constituit din două perechi de feţe triunghiulare neparalele între ele;

— *bipiramida rombică*, formată din două piramide unite la bază în mod simetric.

Formele simple ale sistemelor cristalografice de simetrie medie (*singoniile medii*) (planşa IV). În sistemele cu o axă principală de simetrie formele simple se pot grupa în modul următor:

Forme deschise (în afară de pedioane şi pinacoizi):

— *prisme* şi *piramide* trigonale şi ditrigonale, tetragonale şi ditetragonale, hexagonale şi dihexagonale.

Aceste forme sînt constituite din feţe paralele (prismele), respectiv oblice (piramidele) faţă de o axă principală de simetrie de ordinul 3, 4 şi 6, iar secţiunile lor transversale au forma de triunghiuri, pătrate şi hexagoane simple sau cu laturile frînte, dedublate. Numărul feţelor este dat de ordinul axelor principale corespunzătoare, respectiv dublul ordinului.

Forme închise:

— *bipiramide* trigonale şi ditrigonale, tetragonale şi ditetragonale, hexagonale şi dihexagonale, constituite din cîte două piramide simple simetric alipite şi cu numărul dublu de feţe; aceleaşi forme de secţiuni transversale ca la piramidele simple corespunzătoare;

— *romboedrul*, constituit din şase feţe în formă de romb; trei feţe în partea superioară alternînd la 60° cu trei feţe în partea inferioară; feţele sînt două cîte două paralele;

— *scalenoedrul ditrigonal* este un romboedru cu feţele dedublate de-a lungul planelor de simetrie normale pe feţele romboedrului;

— *bisfenoizii* (sau tetraedrii) pătratici au patru feţe triunghiuri isoscele simetrice în raport cu o tetragiroidă;

— *scalenoedrul tetragonal* cu opt feţe este un bisfenoid cu feţele dedublate, simetrice;

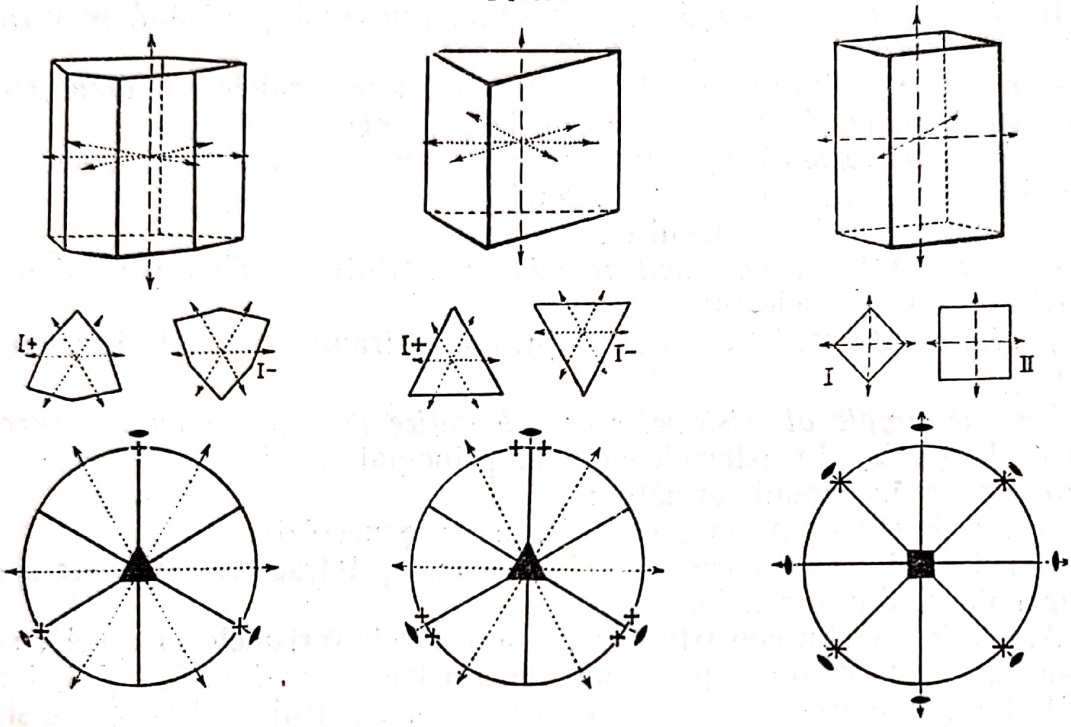
— *trapezoedrii* sînt forme asemănătoare bipiramidelor, dar sînt lipsiţi de plane de simetrie, feţele de sus fiind răsucite asimetric în raport cu feţele de jos. Sînt forme holoaxe enantiomorfe. Se deosebesc trapezoedri trigonali, tetragonali şi hexagonali.

Formele simple ale sistemului cubic (planşa V). În sistemul cubic se cunosc 15 forme simple, toate fiind forme închise. Avînd mai multe axe de ordin superior lui 2, formele sistemului cubic se deosebesc de acelea ale celorlalte sisteme.

Scanned with OKEN Scanner

FORMELE SIMPLE ALE SISTEMELOR CRISTALOGRAFICE DE SIMETRIE MEDIE

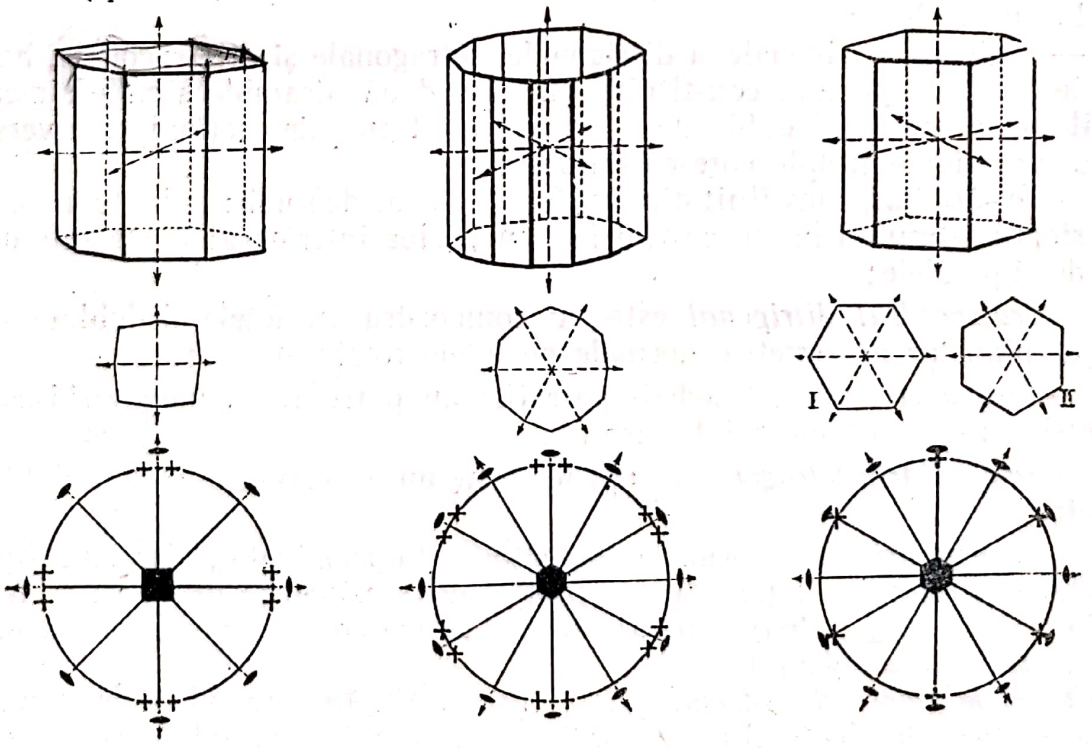
Prisme



1. Prisma trigonală ($01\bar{1}0$) (Sp. I, —)

2. Prisma ditrigonală ($hki\bar{0}$) (Sp. I, —)

3. Prisma tetragonală (110) (Sp. I)

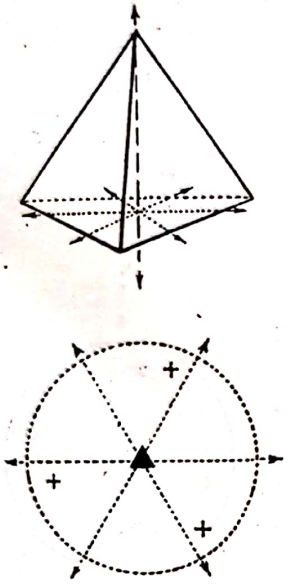


4. Prisma ditetragonală ($hk0$)

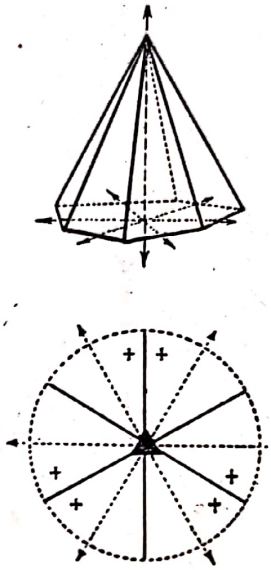
5. Prisma hexagonală sp. I ($10\bar{1}0$)

6. Prisma dihexagonală ($hki\bar{0}$)

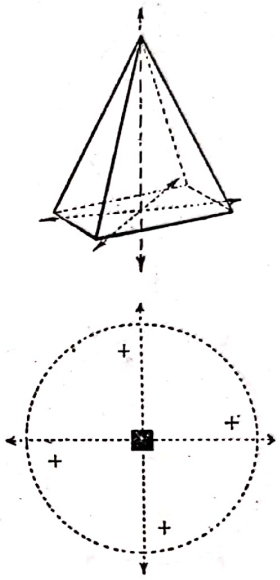
Piramide



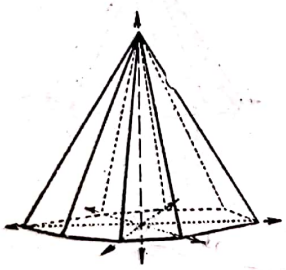
7. Piramida trigonală
(*hkīl*)



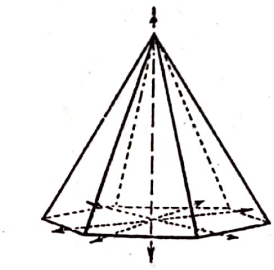
8. Piramida ditrigonală
(*hkīl*)



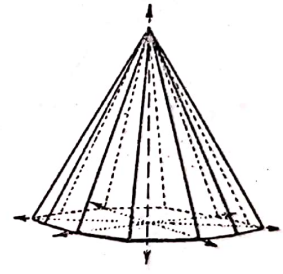
9. Piramida tetragonală
(*hkl*)



10. Piramida ditetragonală
(*hkl*)



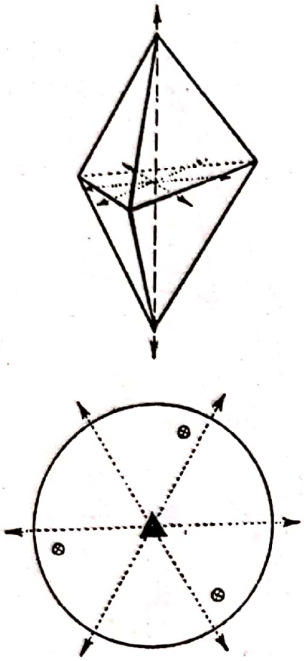
11. Piramida_hexagonală
(*hkil*)



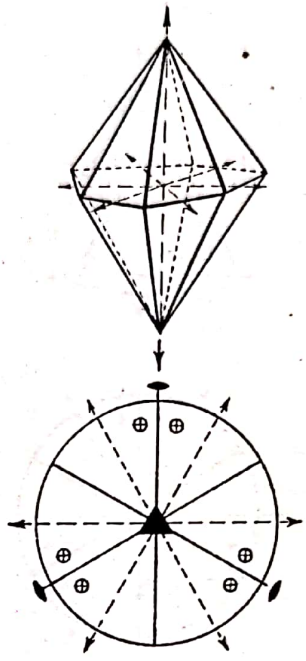
12. Piramida_dihexagonală
(*hkil*)

Scanned with OKEN Scanner

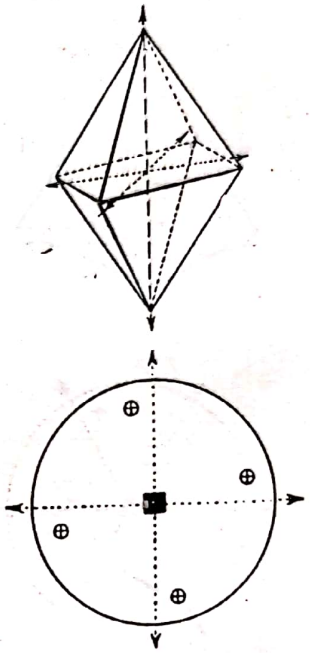
Bipiramide



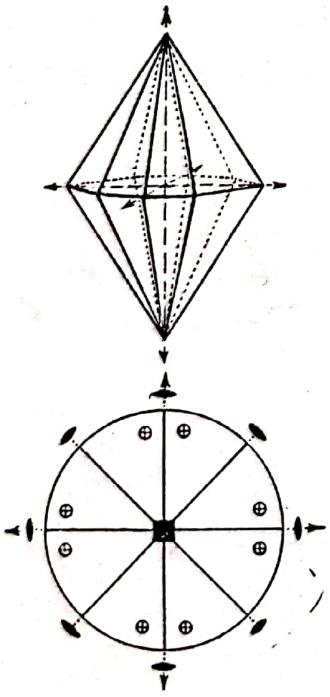
13. Bipiramida trigonală ($hk\bar{i}l$)



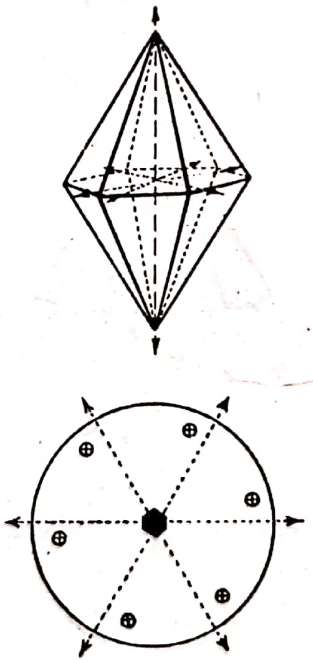
14. Bipiramida_ditrigonală ($hk\bar{i}l$)



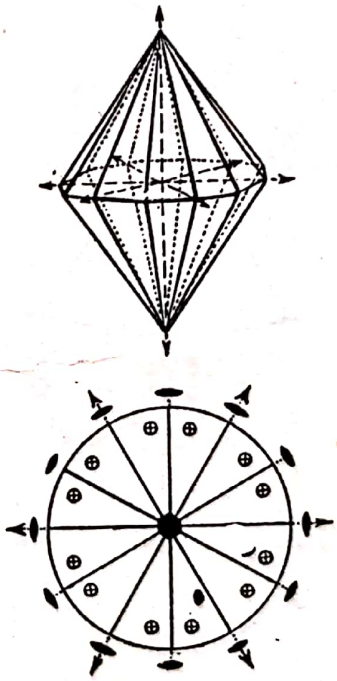
15. Bipiramida tetragonală (hkl)



16. Bipiramida ditetragonală (hkl)

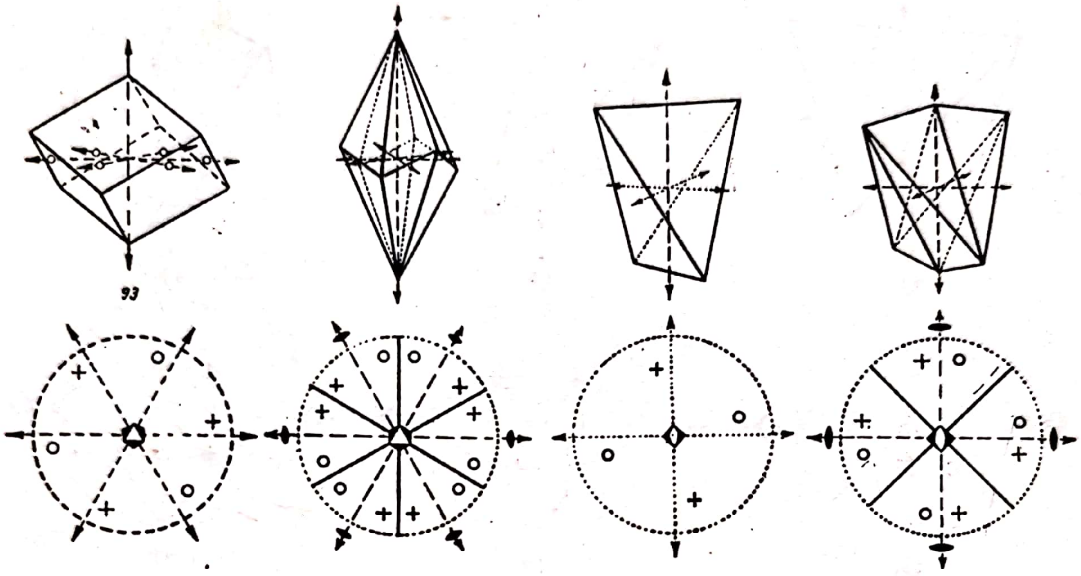


17. Bipiramida_hexagonală ($hkil$)



18. Bipiramida_dihexagonală ($hkil$)

Romboedri, scalenoedri, bisfenoizi, trapezoedri

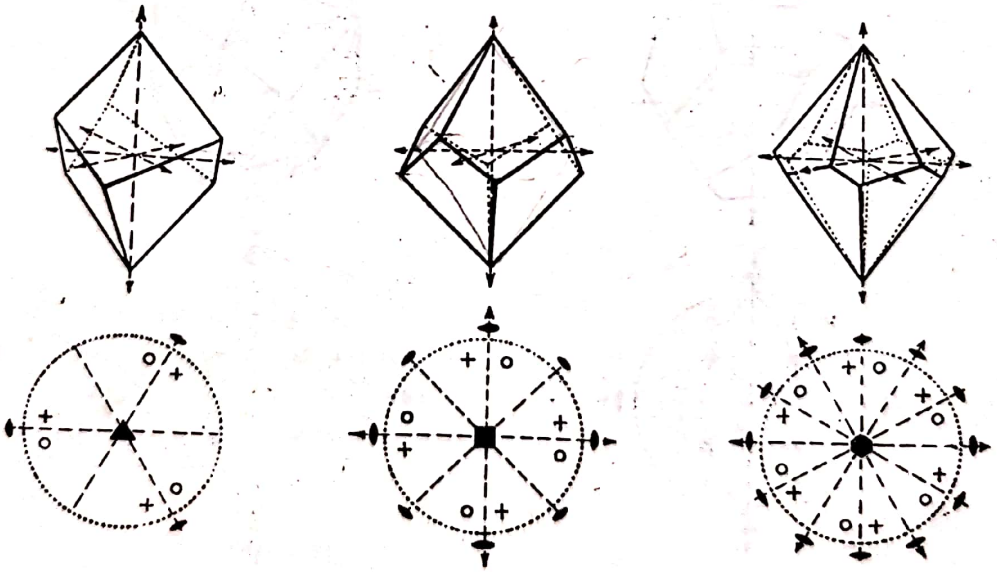


19. Romboedru sp. III (*hkīl*)

20. Scalenoedrul ditrigonal (pozitiv) (*hkil*)

21. Bisfenoidul tetragonal (pozitiv) (*hkl*)

22. Scalenoedrul tetragonal (pozitiv) (*hkl*)



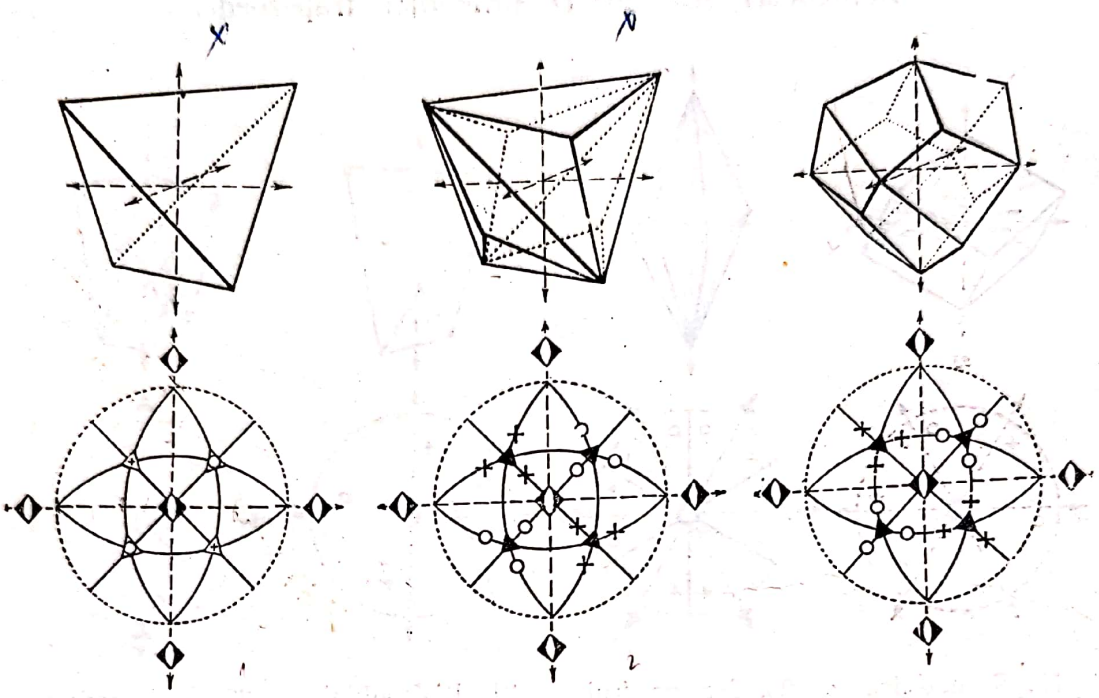
23. Trapezoedrul trigonal (pozitiv drept) (*hkīl*)

24. Trapezoedrul tetragonal drept (*hkl*)

25. Trapezoedrul hexagonal drept (*hkīl*)

Scanned with OKEN Scanner

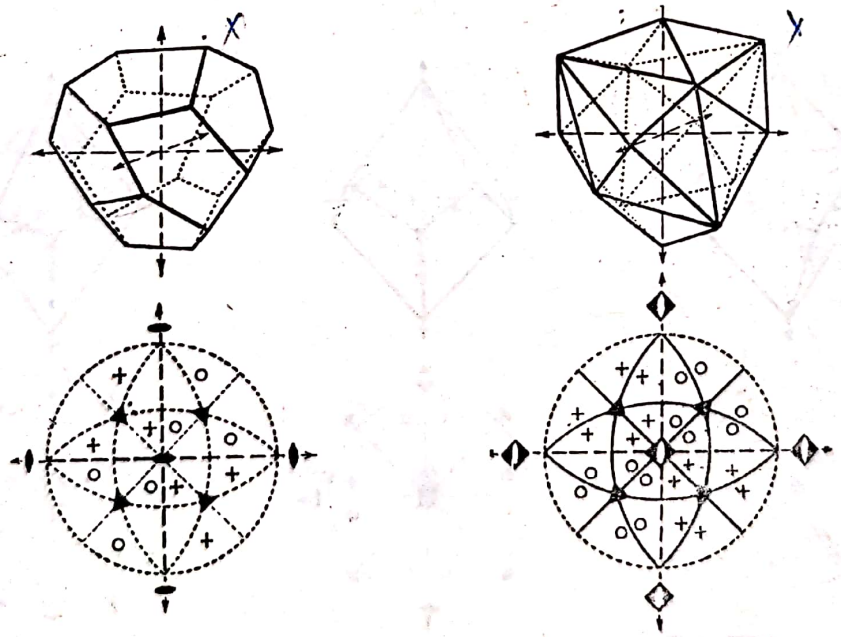
FORMELE SIMPLE ALE SISTEMULUI CUBIC



1. Tetraedrul cubic (111)

2. Triakistetraedrul (*hll*)

3. Dodecaedrul deltoidal (*hhl*)

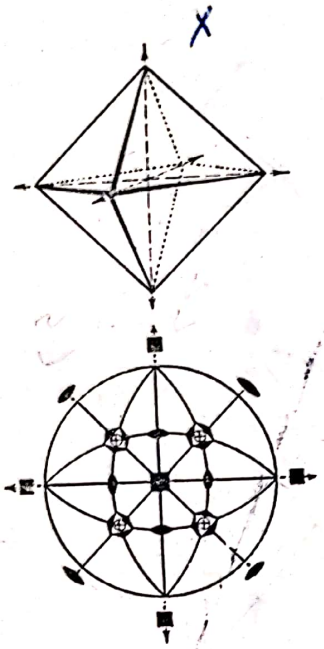


4. Dodecaedrul pentagonal tetraedric (*hkl*)

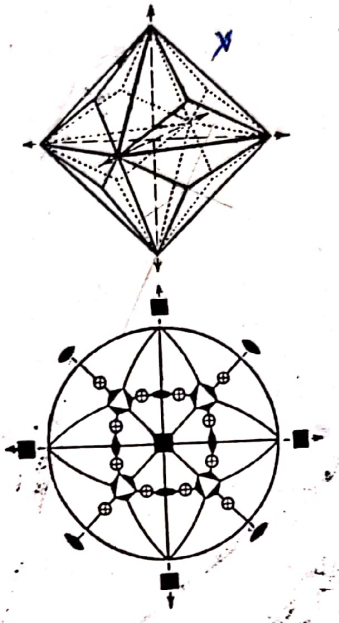
5. Hexakistetraedrul (*hkl*)

Scanned with OKEN Scanner

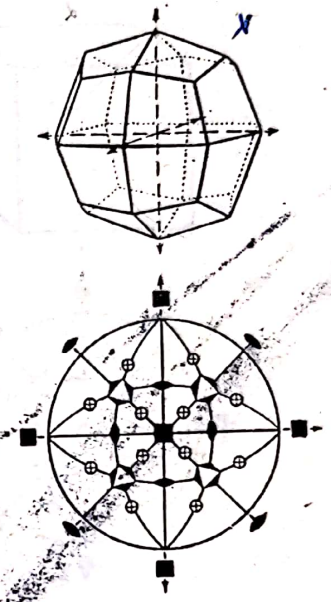
BIBLIOTECA Centrală Regională IAȘI



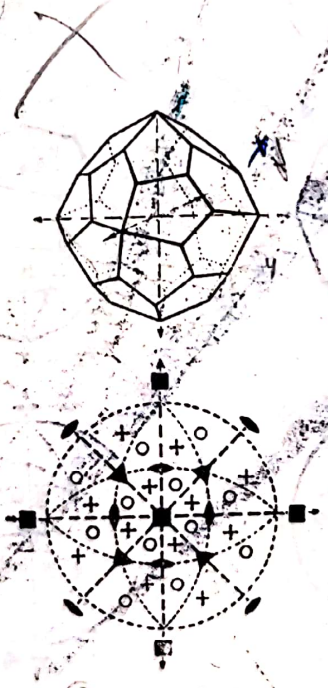
6. Octaedrul (111)



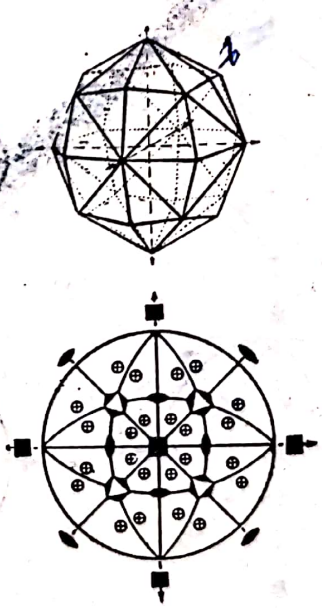
7. Trlakisoctaedrul (*hhl*)



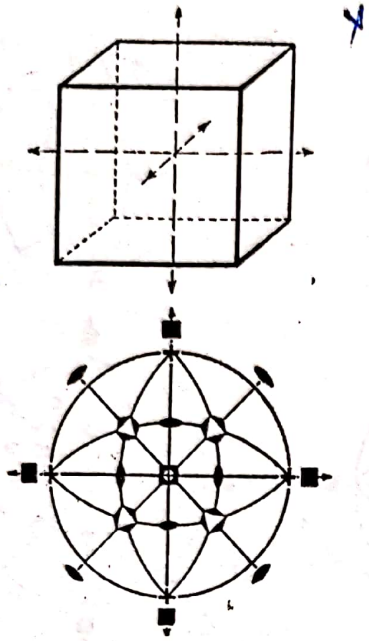
8. Trapezoedrul cubic (*hll*)



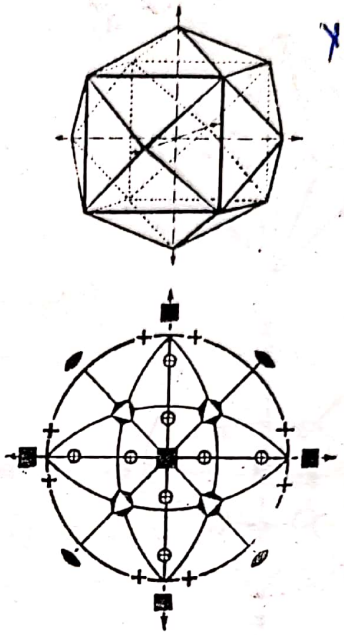
9. Plagiedrul (*hkl*)



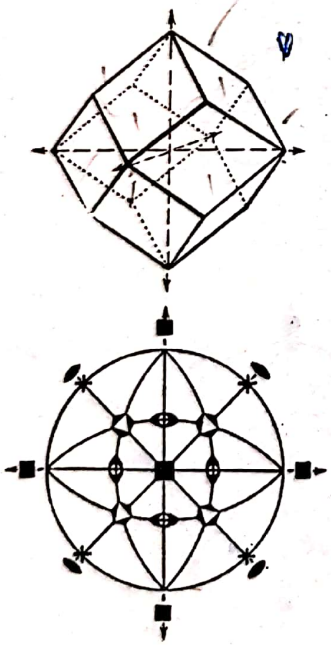
10. Hexakisoctaedrul (*hkl*)



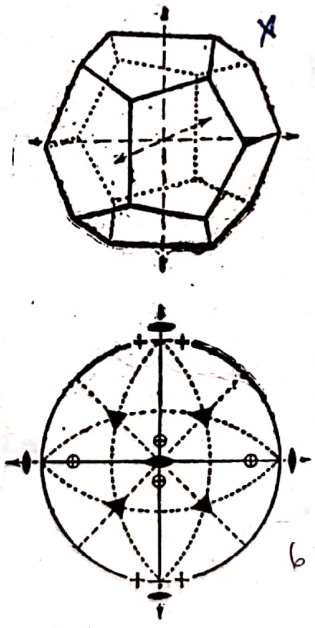
11. Cubul (100)



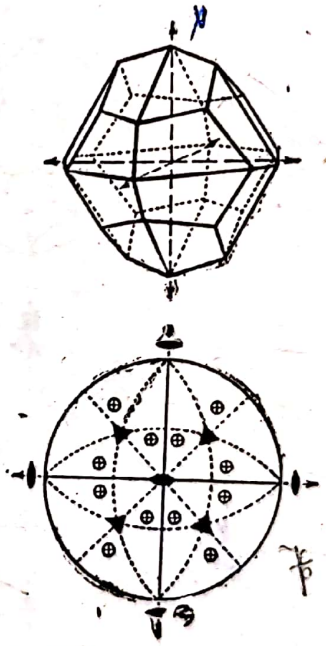
12. Cubul piramidat (*hk*0)



13. Dodecaedrul romboidal (110)



14. Dodecaedrul pentagonal (*hk*0)



15. Diploedrul (*hkl*)

Scanned with OKEN Scanner

Formele cele mai simple sînt:
— *tetraedrul*, cu patru fețe triunghiuri echilaterale;
— *cubul (hexaedrul)*, cu șase fețe pătrate;
— *octaedrul*, cu opt fețe triunghiuri echilaterale;
— *dodecaedrul romboidal*, cu douăsprezece fețe în formă de romb;
— *dodecaedrul pentagonal*, cu douăsprezece fețe în formă de pentagoane regulate.

Celelalte forme, mai complicate, pot fi grupate în jurul unei forme mai simple din care pot fi derivate.

1) Formele simple ce pot fi derivate din *tetraedru* au, în locul unei fețe de tetraedru, cîte trei sau șase fețe, ce se întretaie într-un vîrf ternar ce coincide cu axa A^3 din mijlocul feței de tetraedru corespunzătoare:
— *triakistetraedrul*, cu 12 fețe triunghiuri isoscele, cîte trei în locul unei fețe de tetraedru, de unde și denumirea de *trigon-tritetraedru*;
— *dodecaedrul deltoidal*, cu 12 fețe deltoide, patrulatere disimetrice cu două feluri de laturi, denumite și *tetragon-tritetraedru*;
— *dodecaedrul pentagonal tetraedric* (sau tetartoedric), cu 12 fețe în formă de pentagoane asimetrice, numit și *pentagon-tritetraedru*, este o formă enantiomorfă, și
— *hexakistetraedrul*, cu 24 de fețe triunghiuri scalene; se mai numește și *hexatetraedru*.

2) Formele simple ce pot fi deduse din *octaedru*:
— *triakisoctaedrul*, cu 24 de fețe triunghiuri isoscele, grupate cîte trei în jurul capetelor axelor A^3 = *trigon-trioctaedru*;
— *trapezoedrul cubic*, cu 24 de fețe deltoide numit și *tetragon-trioctaedru*;
— *plagiedrul* cu 24 de fețe pentagoane neregulate = *pentagon-trioctaedru*; formele sînt enantiomorfe;
— *hexakisoctaedrul*, are 48 de fețe triunghiuri scalene; este forma cristalografică simplă cu cel mai mare număr de fețe = *hexoctaedru*.

3) Din *cub* (*hexaedru*) se poate deriva:
— *cubul piramidat*, cu 24 de fețe triunghiuri isoscele, care este de fapt un *tetrakishexaedru* (*tetrahexaedru*).

4) *Dodecaedrul romboidal* nu are forme derivate.

5) Din *dodecaedrul pentagonal* se poate deduce:
— *diploedrul*, numit și *didodecaedru*, cu 24 de fețe în formă de trapeze.

Simetria formelor cristaline reale (planșa VI). Dacă se ia în considerare poziția geometrică a celor 47 de forme simple în raport cu axele cristalografice și cu elementele de simetrie, rezultă un număr de 193 de varietăți cristalografice, deosebite după poziția lor și după simetria lor. Unele forme nu pot fi recunoscute decît în combinație cu altele.

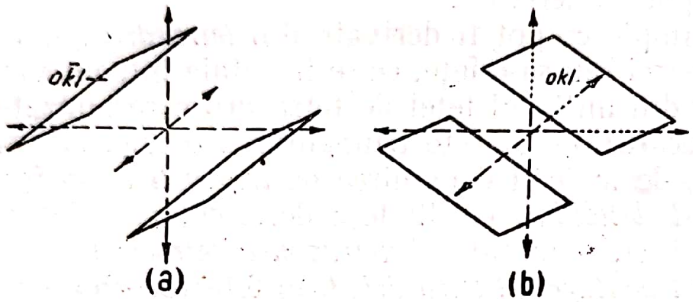
Astfel, monoedrele (pedioanele), diedrele, pinacoizii, piramidele și prismele pot fi anterioare, posterioare, laterale, transversale, verticale, longitudinale, bazale, oblice, superioare sau inferioare; prismele, romboedrii, piramidele și bipiramidele pot fi de ordinul, poziția sau specia I, II și III*; bisfenoizii pătratici, romboedrul, scalenoedrele, tetraedrul și formele

* În sistemele monoclinic și triclinic, formele simple generale (*hkl*) sînt considerate de specia a IV-a.

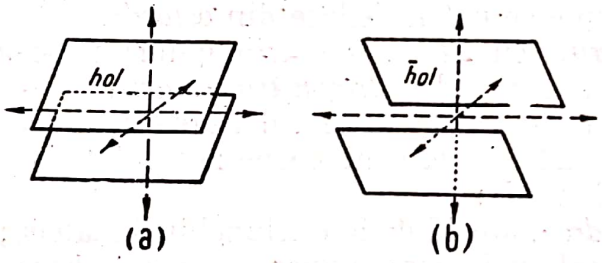
Scanned with OKEN Scanner

VARIAȚII DE FORME SIMPLE ÎN FUNCȚIE DE POZIȚIA LOR ÎN RAPORT CU AXELE CRISTALOGRAFICE *

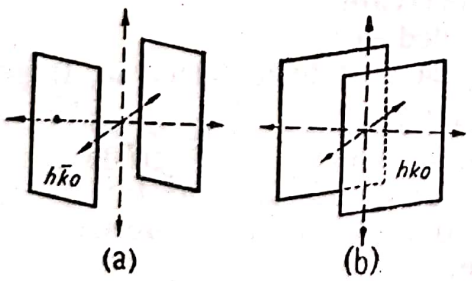
1. **Pinacoizi**
(respectiv monoedre)



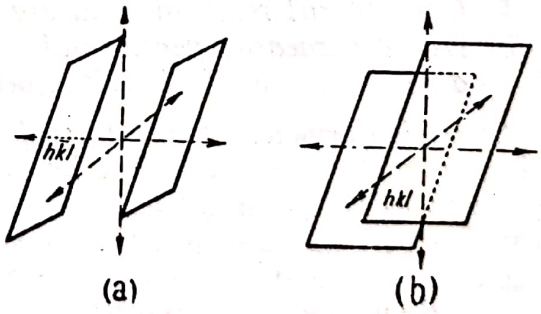
1. Pinacoid longitudinal (Sp. I):
a — stîng; *b* — drept. — Monoedrele respective pot fi superioare și inferioare.



2. Pinacoid transversal (Sp. II):
a — anterior; *b* — posterior. — Monoedrele respective pot fi superioare și inferioare.



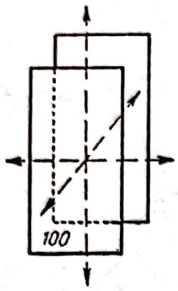
3. Pinacoid vertical (Sp. III):
a — stîng; *b* — drept. — Monoedrele respective pot fi anterioare și posterioare.



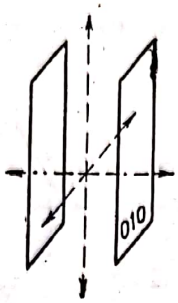
4. Pinacoid oblic (monoclinic) (Sp. IV):
a — stîng; *b* — drept. — Monoedrele respective pot fi anterioare și posterioare.

* Planșa nu cuprinde toate formele posibile din punctul de vedere al simetriei lor. Se exemplifică pozițiile posibile în raport cu axele cristalografice (respectiv elementele de simetrie) cu caracterizarea lor.

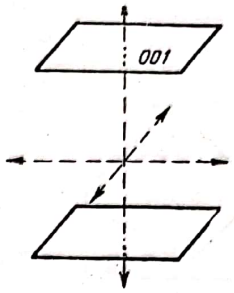
Scanned with OKEN Scanner



5. Pinacoid 1 (transversal vertical).
Monoedrele respective pot fi anterioare și posterioare.

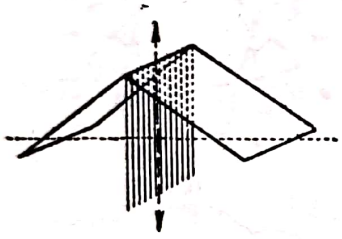


6. Pinacoid 2 (lateral).
Monoedrele respective pot fi stîngi și drepte.

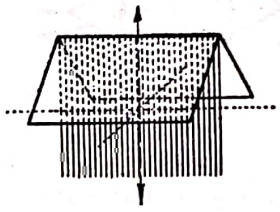


7. Pinacoid 3 (bazal).
Monoedrele respective pot fi superioare și inferioare.

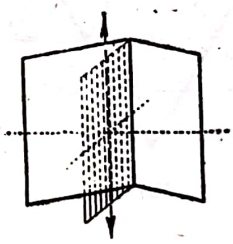
2. Diedre



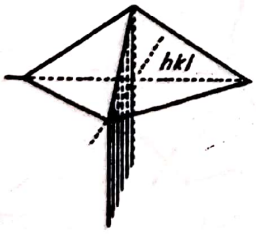
8. Dom longitudinal superior (Sp. I).
Forma corelată: inferioară.



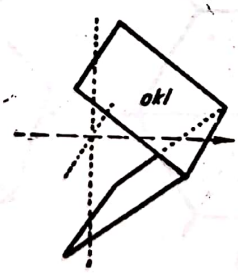
9. Dom transversal superior (Sp. II).
Forma corelată: inferioară.



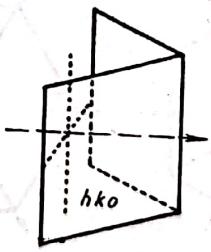
10. Dom vertical anterior (Sp. III).
Forma corelată: posterioară.



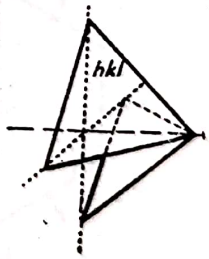
11. Dom oblic anterior superior (Sp. IV).
Forme corelate: anterioare, respectiv posterioare, inferioare și superioare.



12. Sfenoid longitudinal drept (Sp. I).
Forma corelată: stîngă.



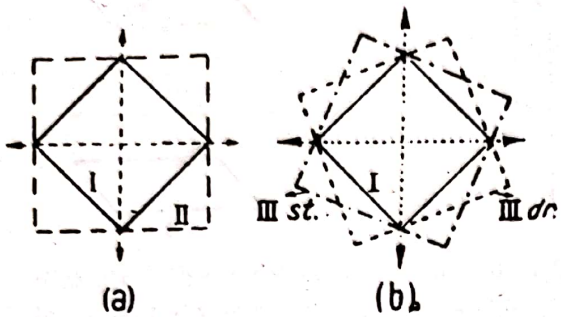
13. Sfenoid vertical drept (Sp. III).
Forma corelată: stîngă.



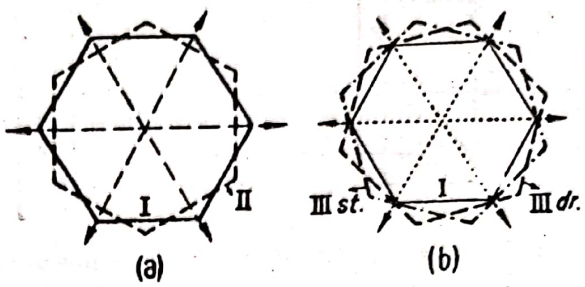
14. Sfenoid oblic anterior drept (Sp. IV).
Forme corelate: anterioare, respectiv posterioare, stîngi și drepte.

3. Poliedre

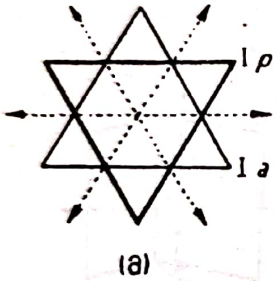
A. Specii *



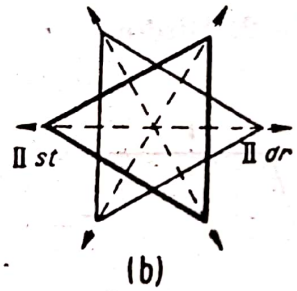
15. Forme pătratice:
a — Sp. I și II
b — Sp. III (stîngă și dreaptă)



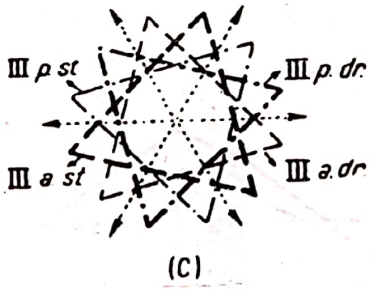
16. Forme hexagonale:
a — Sp. I și II
b — Sp. III (stîngă și dreaptă)



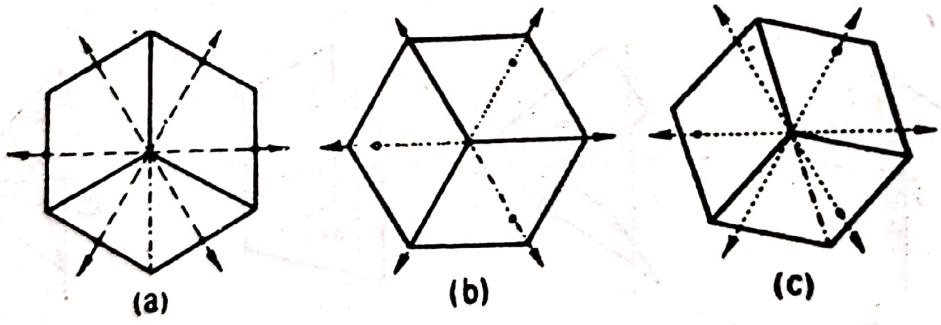
a — Sp. I:
a — anterioară.
p — posterioară



17. Forme trigonale:
b — Sp. II:
st. — stîngă;
dr. — dreaptă.

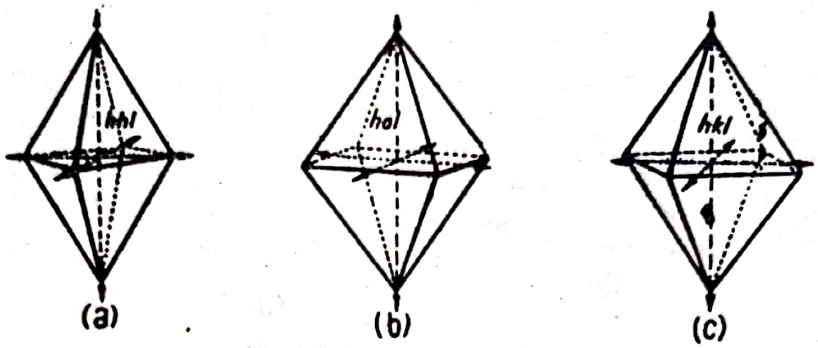


c Sp. III:
a st., a. dr. = anterioară stîngă și dreaptă;
p. st., p. dr. = posterioară stîngă și dreaptă.

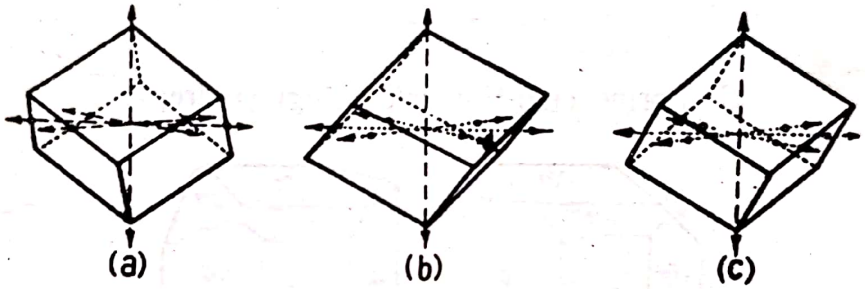


18. Forme romboedrice:
a — Sp. I pozitiv
Forme corelate: pozitive și negative.
b — Sp. II dreaptă
Forme corelate: stîngi și drepte.
c Sp. III
Forme corelate: pozitive și negative, respectiv stîngi și drepte.

* Echivalent cu: ordin, poziție.

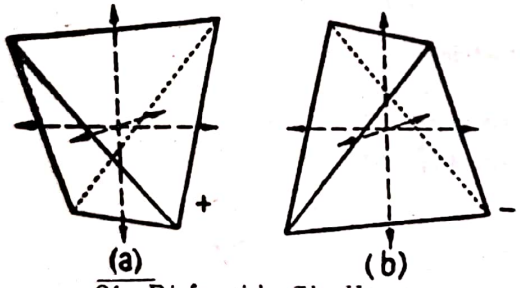


19. Bipiramida pătratică:
a — Sp. I *b* — Sp. II *c* — Sp. III

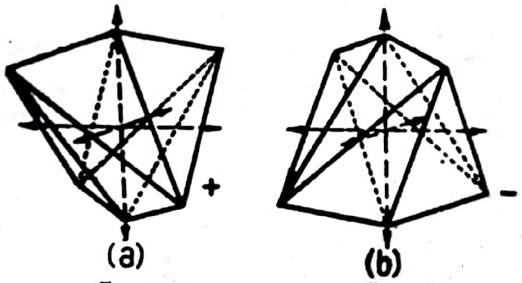


20. Romboedrii:
a — Sp. I *b* — Sp. II *c* — Sp. III

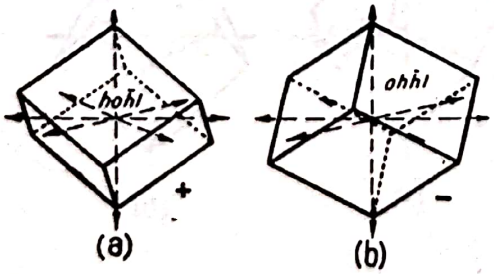
B. Forme corelate: pozitive și negative



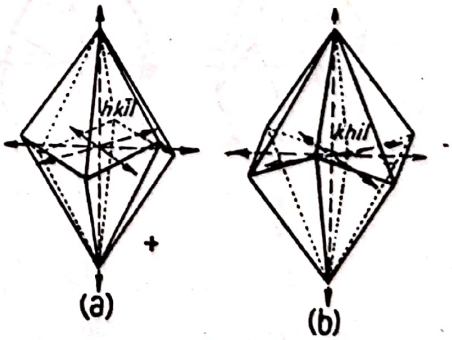
21. Bisfenoid pătratic:
a — pozitiv; *b* — negativ



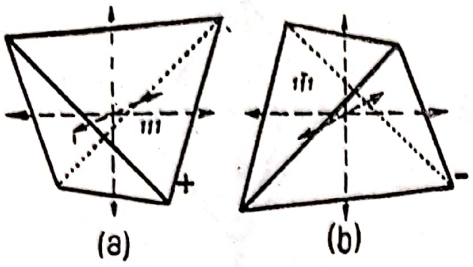
22. Scalenoedru pătratic:
a — pozitiv *b* — negativ



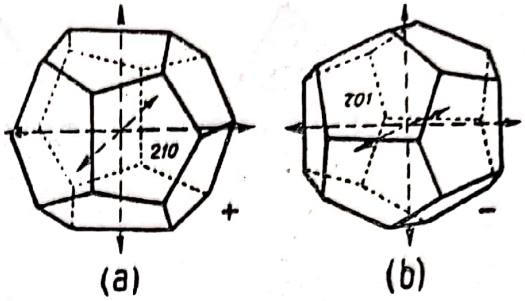
23. Romboedru:
a — pozitiv; *b* — negativ



24. Scalenoedru ditrigonal:
a — pozitiv; *b* — negativ.

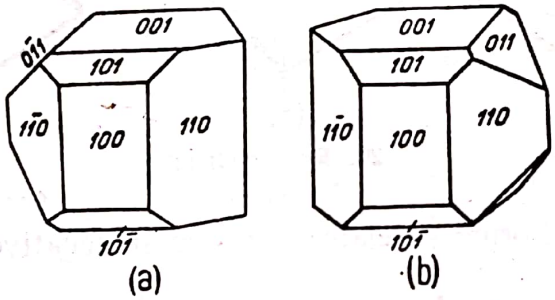


25. Tetraedru:
a — pozitiv; *b* — negativ.

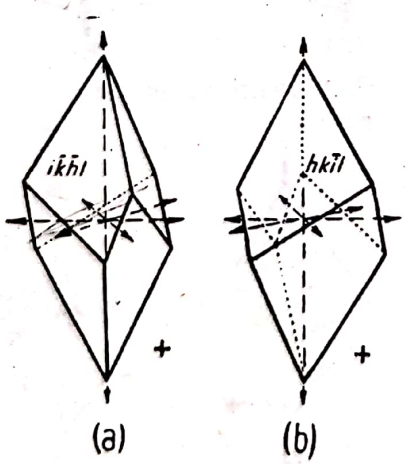


26. Dodecaedru pentagonal:
a — pozitiv; *b* — negativ.

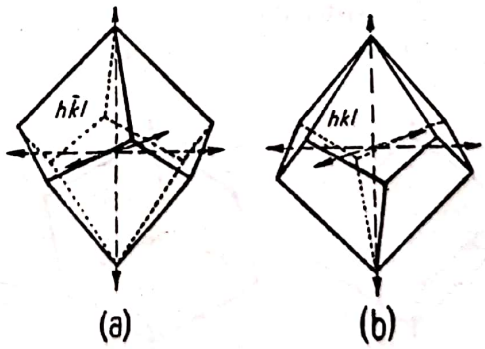
C. Forme enantiomorfe stîngi și drepte



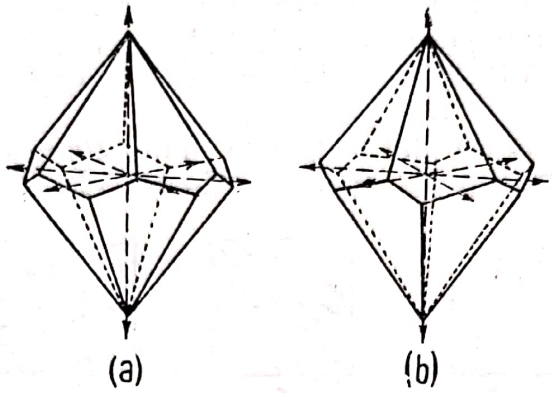
27. Acidul tartric:
a — stîng: (0$\bar{1}$1) sfenoid sp. I;
(1$\bar{1}$0) sfenoid sp. III.
b — drept: (011) sfenoid sp. I;
(110) sfenoid sp. III.



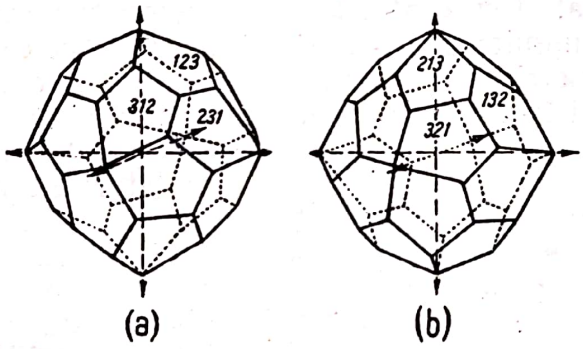
28. Trapezoedru trigonal:
a — pozitiv stîng; *b* — pozitiv drept.



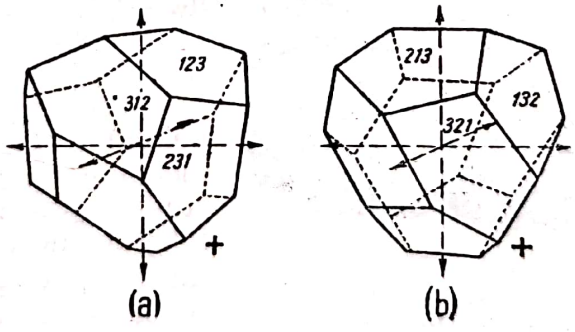
29. Trapezoedru tetragonal:
a — stîng; *b* — drept.



30. Trapezoedru hexagonal:
a — stîng; *b* — drept.



31. Plagiedru:
a — stîng; *b* — drept.



32. Dodecaedru pentagonal tetraedric:
a — pozitiv stîng; *b* — pozitiv drept.

derivate, dodecaedrul pentagonal și diploedrul pot fi pozitive și negative, iar diedrul axial, bisfenoizii rombici, trapezoedrul trigonal și cel pătratic, dodecaedrul pentagonal tetraedric și plagiedrul au forme enantiomorfe drepte și stîngi. În planșa VI sînt ilustrate cîteva exemple din aceste varietăți de forme.

Unele forme simple pot apărea în mai multe clase de simetrie, cum este, de exemplu, cubul, care poate apărea în toate cele 5 clase de simetrie ale

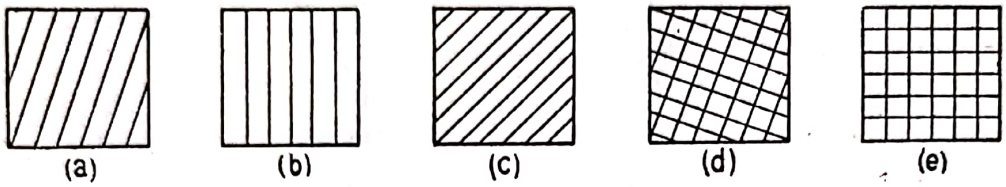


Fig. 104. Striuri posibile pe fețele de cub în cele cinci clase ale singoniei cubice: *a* — primitivă; *b* — centrată; *c* — planară; *d* — axială; *e* — planaxială.

sistemului cubic. În acest caz, simetria nu poate fi determinată decît dacă cubul apare combinat și cu o altă formă caracteristică sau dacă se observă pe fețele de cub anumite particularități morfologice care scot în evidență simetria fețelor, simetria reală a cristalului. Așa, de exemplu, cristalele de pirită apar de obicei în formă de cuburi ale căror fețe prezintă striuri foarte fine paralele numai cu o pereche de laturi ale fețelor (v. fig. 96), ceea ce determină scăderea simetriei holoedrice la aceea a dodecaedrului pentagonal. A. V. Șubnikov arată că sînt 5 tipuri posibile de striuri pe fețe de cub corespunzătoare celor cinci simetrii ale singoniei cubice (fig. 104). Afară de acestea, se mai poate preciza simetria reală a unei forme cristaline, ce apare în clase cristalografice diferite, prin considerarea proprietăților ei fizice, în special piroelectricitatea (axe polare), polarizația rotatoare (simetrii axiale) și mai ales prin studierea particularităților morfologice ale fețelor (striuri, proeminențe, gropițe, fațete foarte mici), care constituie așa-zisa *sculptură a fețelor* (fig. 105) și care se datoresc, în parte, proceselor de dizolvare suferite de cristale după creșterea lor.

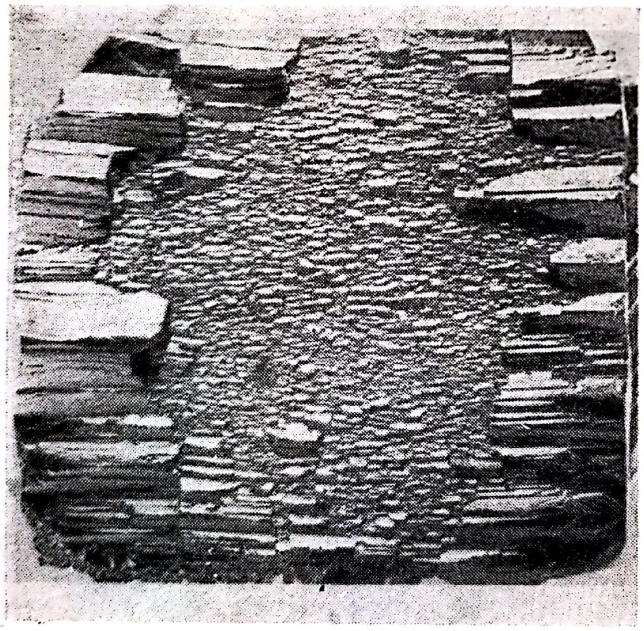


Fig. 105. Fețele de dodecaedru pentagonal pe o față de cub de pirită („sculptura fețelor").

Printr-un atac chimic cu reactivi adecvați, se pot produce asemenea sculpturi, numite *figuri de coroziune*, care sînt niște mici adînciturі, forme negative,

cu o simetrie specifică clasei respective, ce poate diferi de aceea a formei geometrice (v. cap. *Cristalogeneza*).

Forme cristalografice compuse. În natură, cristalele apar foarte adesea în forme compuse din mai multe forme simple. Ele sînt uneori foarte complicate din cauză că forma feţelor formelor simple componente se modifică şi iau

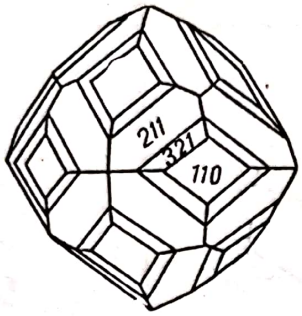


Fig. 106. Cristal de granat: formă compusă din formele simple de dodecaedru romboidal (110), trapezoedru (211) şi hexakisoctaedru (321).

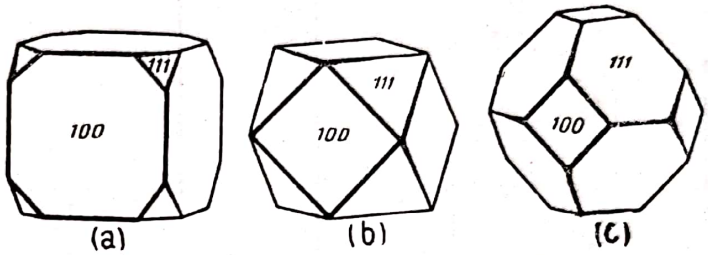


Fig. 107. Variaţia formelor feţelor în combinaţia de cub cu octaedru,
habitus: *a* — cubic; *b* — cubo-octaedric; *c* — octaedric.

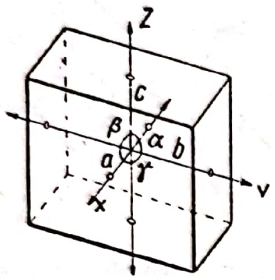
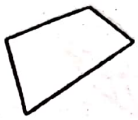
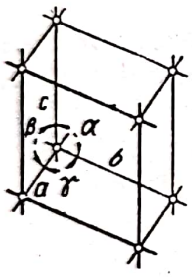
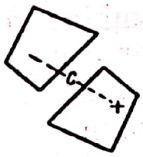
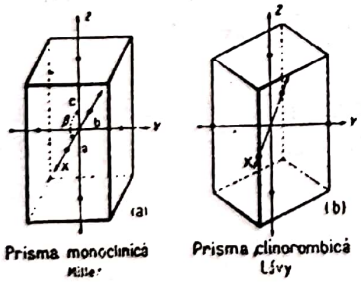
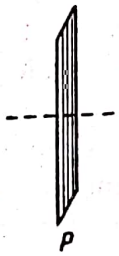
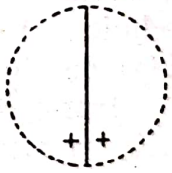
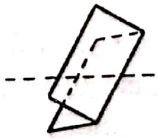
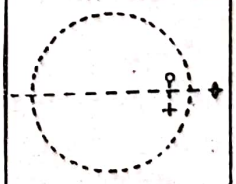
contururi diferite de acelea ale formei simple corespunzătoare. Astfel, de exemplu, din combinaţia unui cub cu un tetraedru, feţele cubului iau forma de hexagoane, iar dacă se asociază cubul cu octaedrul, feţele cubului devin octogoane etc. Cu cît numărul formelor simple combinate este mai mare cu atît figurile se complică mai mult (fig. 106). Problema este de a se analiza fiecare fel de faţă şi de a afla forma simplă corespunzătoare prin prelungirea feţelor de acelaşi fel pînă se întîlnesc, operaţie mintală făcută, bineînţeles, fără a ţine seama de existenţa altor feţe. Procedînd astfel şi numărînd feţele de acelaşi fel, se poate descifra toată combinaţia de forme simple, căreia trebuie să i se determine apoi toate elementele de simetrie, pentru a cunoaşte clasa de simetrie în care se repartizează cristalul.

Într-o combinaţie de forme simple, formele feţelor pot să varieze mult, încît operaţia de descifrare a unei forme compuse trebuie făcută cu atenţie. Ca un exemplu simplu se arată în figura 107 variaţia formelor feţelor în combinaţia de cub cu octaedru.

5. Sistemele cristalografice

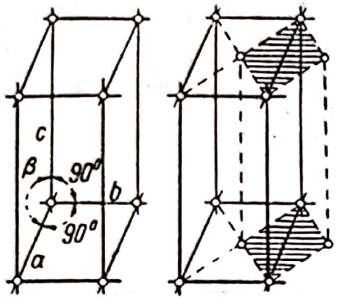
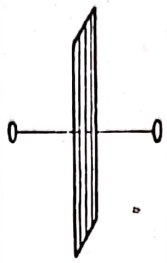
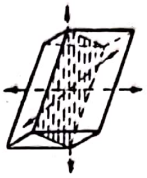
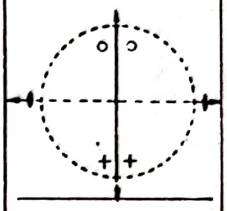
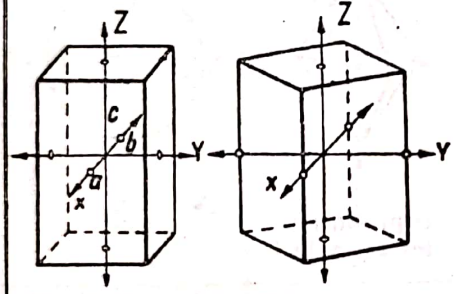
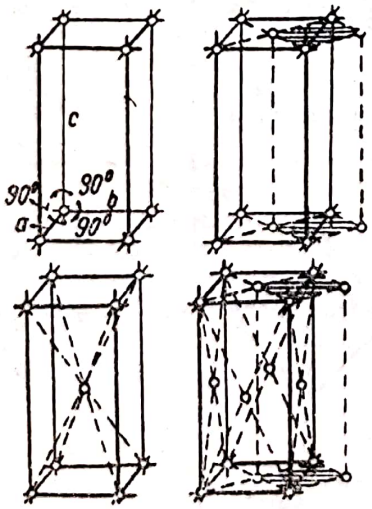
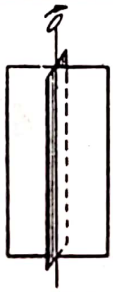
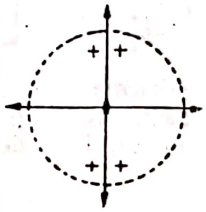
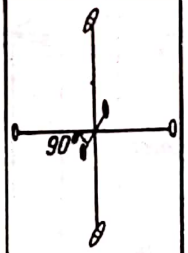
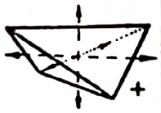
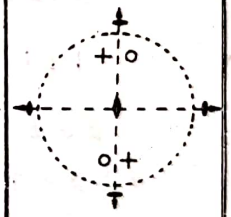
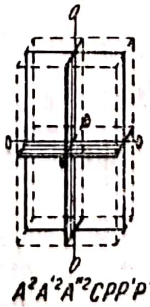
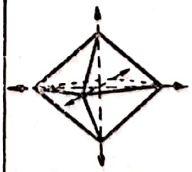
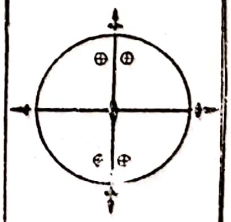
Pe baza simetriei reţelei cristaline ce se reflectă în caracterul zonelor de feţe ce apar la cristale, clasele de simetrie ale poliedrelor cristaline se pot grupa în şapte sisteme cristalografice, numite şi singonii, care vor fi caracterizate pe scurt, în acest capitol, arătîndu-se tipul de zonă, sistemul de referinţă adecvat, tipul de reţele Bravais, corespunzătoare fiecărui sistem şi clasele de simetrie respective cu caracterizarea lor cristalografică (planşa VII) (v. p. 128).

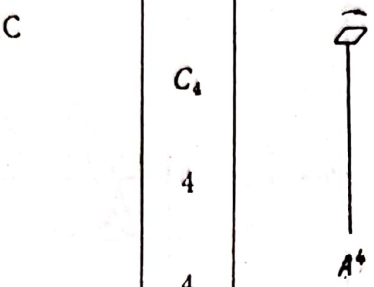
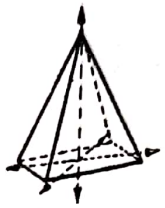
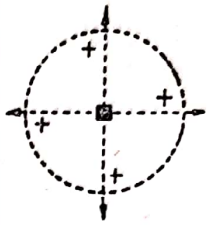
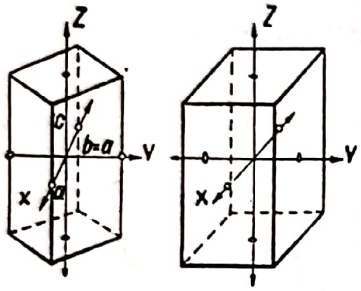
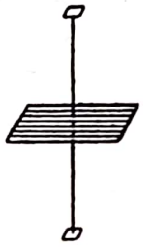
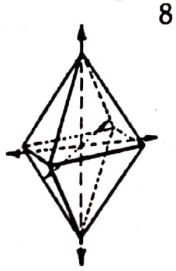
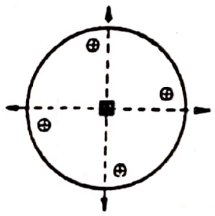
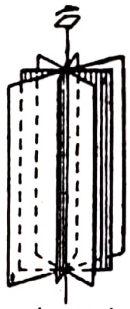
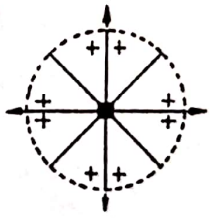
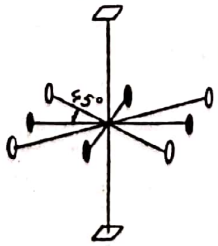
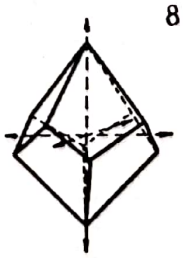
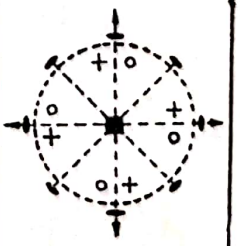
CARACTERIZAREA CRISTALOGRAFICĂ A SISTEMELOR ȘI CLASELOR DE SIMETRIE

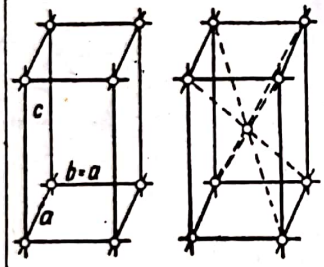
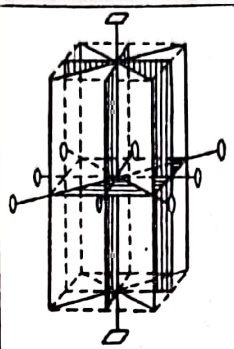
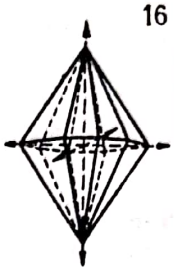
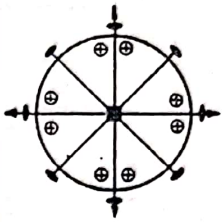
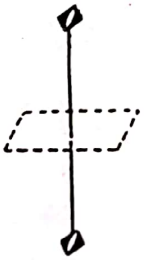
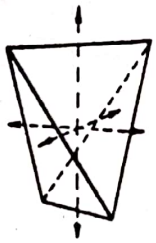
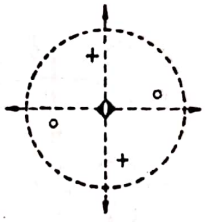
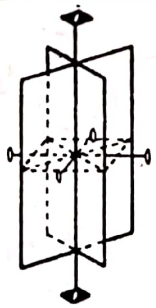
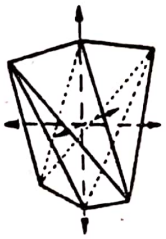
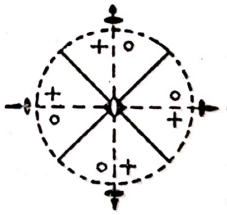
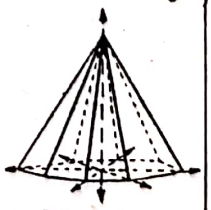
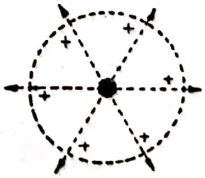
Sistemele cristalografice	Clasele de simetrie			
Forma primitivă cu axele cristalografice Rețelele Bravais	Notațiile Sch., H.—M., Ş*	Simetria	Forma simplă generală și numărul fețelor echivalente	Proiecția stereografică a formei simple generale
TRICLINIC  $a : b : c \quad \frac{a}{b} : 1 : \frac{c}{b}$ $\alpha = YOZ,\ \beta = ZOX,\ \gamma = XOY$	C_1 1 1	A_1 Primitivă	1  Monoedru (Pedion)	
	$C_i = S_2$ 1 2	C Centrată	2  Pinacoid	
MONOCLINIC  Prisma monoclinică Miller (a) Prisma clinorombică Lévy (b) $a : b : c$ $\frac{a}{b} : 1 : \frac{c}{b}$ $\alpha = \gamma = 90° \quad \beta > 90°$	C_1 m m	 P Planară	2 Dom	
	C_2 2 2	A_2 Axială	2  Sfenoid	

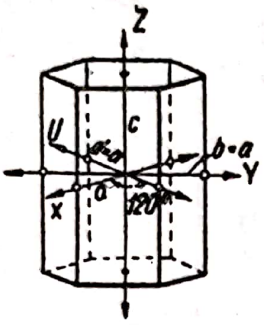
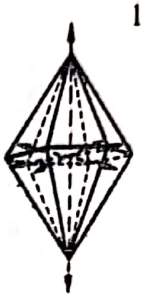
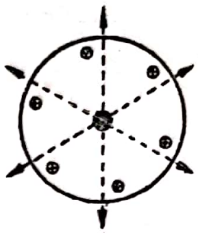
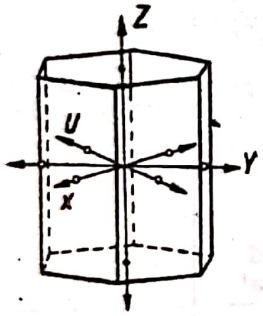
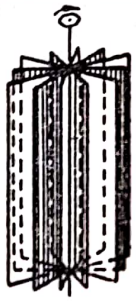
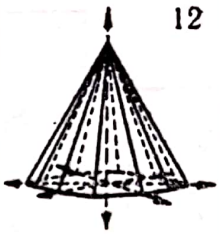
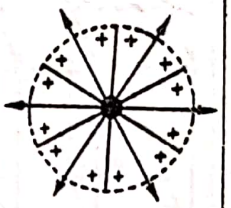
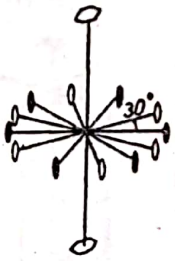
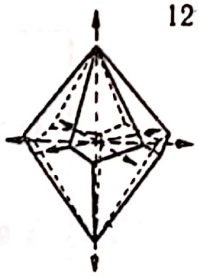
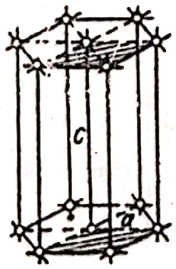
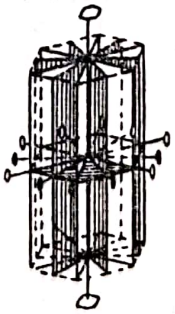
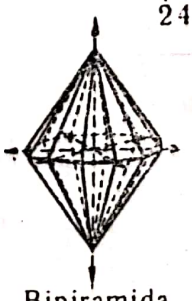
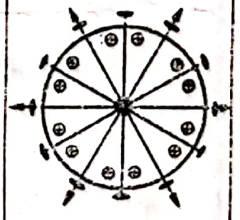
* Sch = Schoenflies.
H — M = Hermann-Mauguin.
Ş = Şubnikov.

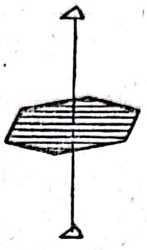
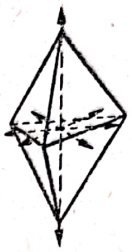
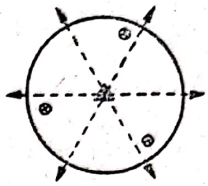
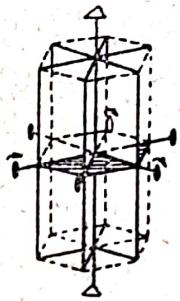
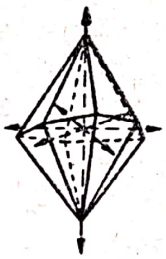
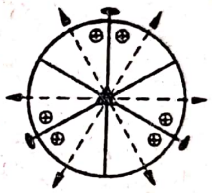
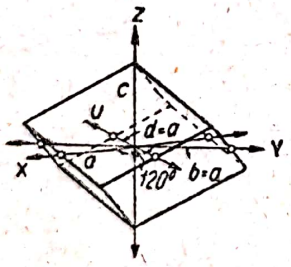
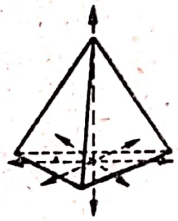
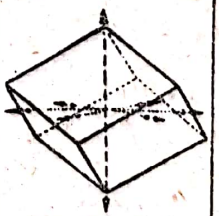
Scanned with OKEN Scanner

Sistemele cristalografice	Clasele de simetrie			
Forma primitivă cu axele cristalografice Rețelele Bravais	Notațiile Sch.. H.—M.. Ș*	Simetria	Forma simplă generală și numărul fețelor echivalente	Proiecția stereografică a formei simple generale
MONOCLINIC  	C_{2h} $\frac{2}{m}$ $2 \cdot m$	 A^2CP Planaxială	4  Prisma monoclinică	
ROMBIC  Paralelipipedul rombic Miller — Prisma ortorombică Lévy $a : b : c$ $\frac{a}{b} : 1 : \frac{c}{b}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$  	C_{2v} $mm\ 2$ $m \cdot 2$	 $A^2P'P''$ Planară	4 Bipiramida rombică	
	$D_2 = V$ $2\ 2\ 2$ $2 : 2$	 $A^2A'^2A''^2$ Axială	4  Bisfenoid rombic	
	$D_{2h} = V_h$ $\frac{2}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$ $m \cdot 2 : m$	 $A^2A'^2A''^2CPP'P''$ Planaxială	8  Bipiramida rombică	

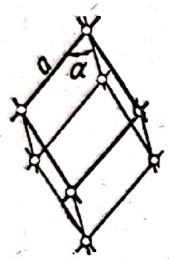
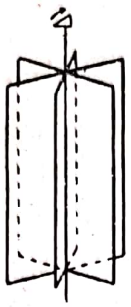
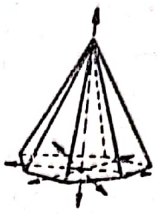
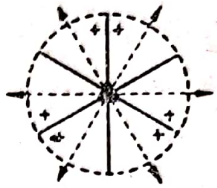
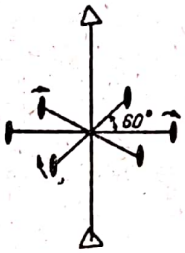
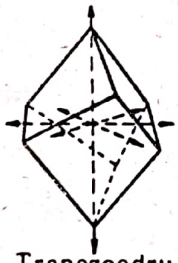
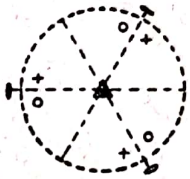
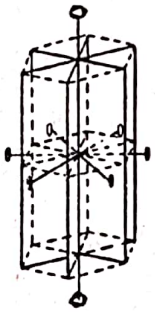
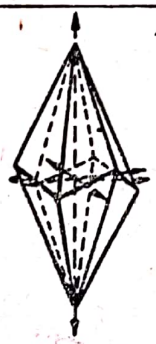
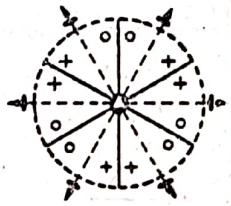
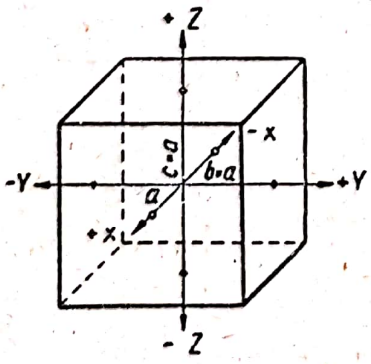
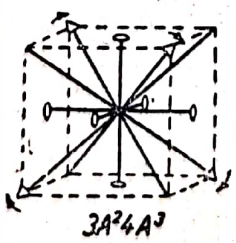
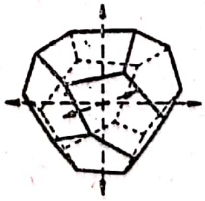
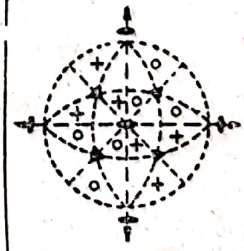
Sistemele cristalografice	Clasele de simetrie			
Forma primitivă cu axele cristalografice Rețelele Bravais	Notațiile Sch., H.—M., S*	Simetria	Forma simplă generală și numărul fețelor echivalente	Proiecția stereografică a formei simple generale
PĂTRATIC	C_4 4 4	 A^4 Primitivă	4  Piramida tetragonală	
 Prisma pătratică de sp. I — Prisma pătratică de sp. II	C_{4h} $\frac{4}{m}$ 4 : m	 $A^4C\Pi$ Centrată	8  Bipiramida tetragonală	
$a : a : c$ $1 : 1 : \frac{c}{a}$ $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	C_{4v} 4mm 4 · m	 $A^4 2P 2P'$ Planară	8 Piramida ditetragonală	
	D_4 4 2 2 4 : 2	 $A^4 2A^2 2A'^2$ Axială	8  Trapezoedru tetragonal	

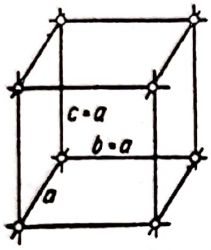
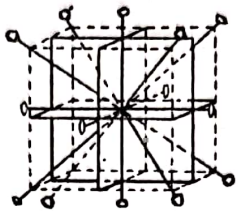
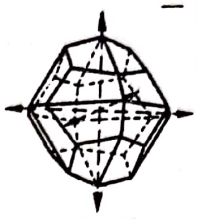
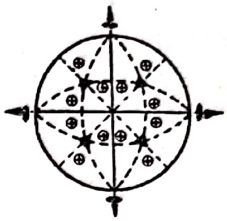
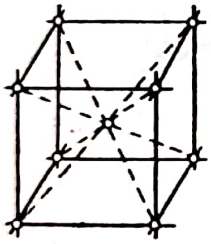
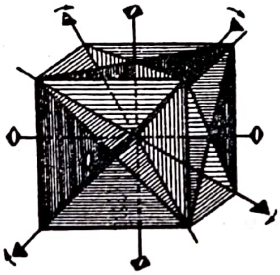
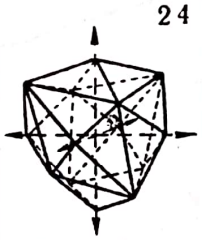
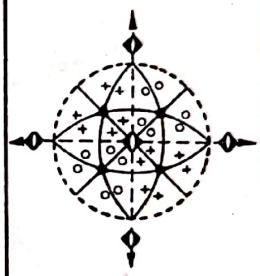
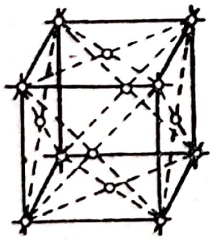
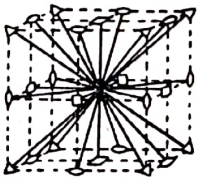
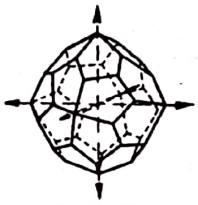
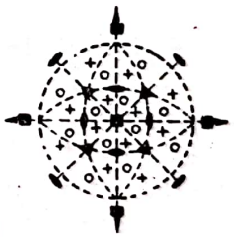
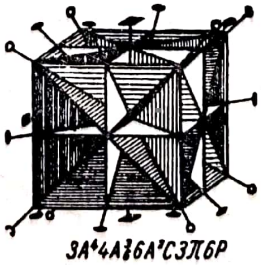
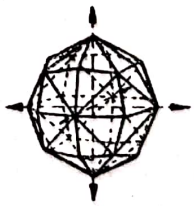
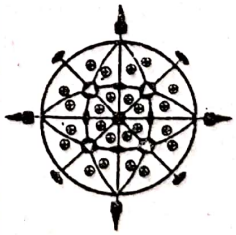
Sistemele cristalografice	Clasele de simetrie			
Forma primitivă cu axele cristalografice Rețelele Bravais	Notațiile Sch., H.—M., Ș.	Simetria	Forma simplă generală și numărul fețelor echivalente	Proiecția stereografică a formei simple generale
PĂTRATIC 	D_{4h} $\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ $m \cdot 4 : m$	 $A^4 2A^2 2A^{12} C \Pi 2P2$ Planaxială	16  Bipiramida ditetragonală	
	S_4 $\bar{4}$ $\bar{4}$	 A_4^2 Primitivă giroidală	4  Bisfenoid tetragonal	
	$D_{2d} = V_d$ $\bar{4}\ 2\ m$ $\bar{4} \cdot m$	 $A_4^2 2A^2 2P'$ Planară giroidală	8  Shalenoedrul tetragonal	
HEXAGONAL	C_6 6 6	 A^6 Primitivă	6  Piramida hexagonală	

Sistemele cristalografice	Clasele de simetrie			
Forma primitivă cu axele cristalografice Reţelele Bravais	Notaţiile Sch., H.—M., Ş.	Simetria	Forma simplă generală şi numărul feţelor echivalente	Proiecţia stereografică a formei simple generale
HEXAGONAL  Prisma hexagonală de sp. I	C_{6h} $\frac{6}{m}$ 6 : *m*	 $A^6C\Pi$ Centrată	12  Bipiramida hexagonală	
 Prisma hexagonală de sp. II	C_{6v} 6 *mm* 6 *m*	 $A^6 3P 3P'$ Planară	12  Piramida dihexagonală	
$a : a : c$ $1 : 1 : \frac{c}{a}$ $a = b = d \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	D_6 6 2 2 6 : 2	 $A^6 3A^2 3A'^2$ Axială	12  Trapezoedru hexagonal	
	D_{6h} 6 2 2 $\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ $m \cdot 6 : m$	 $A^6 3A^2 3A'^2 C\Pi 3P 3P'$ Planaxială	24  Bipiramida dihexagonală	

Sistemele cristalografice Forma primitivă cu axele cristalografice Rețelele Bravais	Clasele de simetrie Notațiile Sch., H.—M., S*	Simetria	Forma simplă generală și numărul fețelor echivalente	Proiecția stereografică a formei simple generale
	C_{3h} $\bar{6}$ $3 : m$	 $A^3\Pi$ Primitivă giroidală	6  Bipiramida trigonală	
	D_{3h} $\bar{6}\,m\,2$ $m \cdot 3 : m$	 $A^3 3A^2 \Pi 3P'$ Planară giroidală	12  Bipiramida ditrigonală	
ROMBOEDRIC  $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$ sau: $a : a : a : c$ $a = b = d \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	C_3 3 3	 A^3 Primitivă	3  Piramida trigonală	
	$C_{3i} = S_6$ $\bar{3}$ $\bar{6}$	 $A_6^3 = A^3 C$ Centrală	6  Romboedru	

Scanned with OKEN Scanner

Sistemele cristalografice	Clasele de simetrie			
Forma primitivă cu axele cristalografice Rețelele Bravais	Notațiile Sch., H.—M., S*	Simetria	Forma simplă generală și numărul fețelor echivalente	Proiecția stereografică a formei simple generale
	C_{3v} $3m$ $3 \cdot m$	 $A^3 3P$ Planară	6  Piramida ditrigonală	
	D_3 $3\,2$ $3\quad 2$	 $A^3 3A^2$ Axială	6  Trapezoedru trigonal	
	D_{3d} $\bar{3}\,\frac{2}{m}$ $\bar{6} \cdot m$	 $A_6^3 3A^2 3P$ Planaxială	12  Scalenoedru ditrigonal	
CUBIC  $a : a : a \quad 1 : 1 : 1$ $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	T $2\,3$ $3/2$	 $3A^2 4A^3$ Primitivă	12  Dodecaedru tetraedric (=tritetraedru pentagonal)	

Sistemele cristalografice Forma primitivă cu axele cristalografice Rețelele Bravais	Notațiile Sch., H.—M., Ș*	Clasele de simetrie Simetria	Forma simplă generală și numărul fețelor echivalente	Proiecția stereografică a formei simple generale
CUBIC  	T_h $\frac{2}{m}\,3$ $\bar{6}/2$	 $3A^2 4A^3_2 C 3\Pi$ Centrală	24  Diploedru (= didodecaedru)	
	T_d $\bar{4}\,3\,m$ $3/\bar{4}$	 $4A^3 3A^2_2 6P$ Planară	24  Hexakis-tetraedru (= hexatetraedru)	
	O $4\,3\,2$ $3/4$	 $3A^4 4A^3 6A^2$ Axială	24  Plagiedru (= trioctaedru pentagonal)	
	O_h $\frac{4}{m}\,\bar{3}\,\frac{2}{m}$ $\bar{6}/4$	 $3A^4 4A^3_2 6A^2 C 3\Pi 6P$ Planaxială	48  Heksakis-octaedru	

Sistemul triclinic cuprinde cristalele la care toate zonele sînt clinogonale.

Forma primitivă este un paralelipiped oarecare cu feţele opuse două cîte două paralele, deoarece formula de simetrie holoedrică cuprinde un centru (fig. 108).

Axele de coordonate sînt trei direcţii de muchii prismatice. Parametrii sînt diferiţi, de asemenea unghiurile α, β, γ sînt diferite între ele şi diferite de 90°. Pentru definirea formei primitive, sînt deci necesare cinci date, şi anume: rapoartele $a:b$ şi $c:b$ şi unghiurile $\alpha = YOZ$, $\beta = ZOX$ şi $\gamma = XOY$.

Reţeaua triclinică are un singur mod: un paralelipiped elementar simplu care este în acelaşi timp şi cel mai mic ochi al reţelei (fig. 109). Muchiile acestui paralelipiped pot fi trei parametri oarecare necomplanari ai reţelei, dar care pot fi aleşi astfel încît să coincidă cu direcţiile de muchii cele mai frecvente.

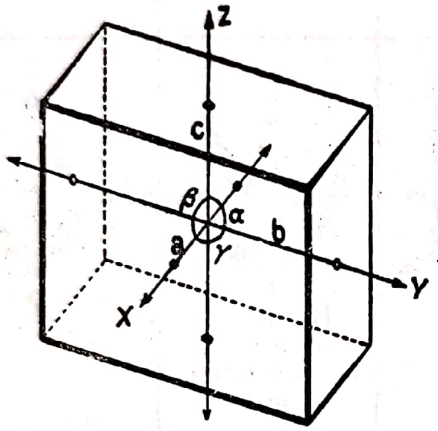


Fig. 108. Forma primitivă a sistemului triclinic.

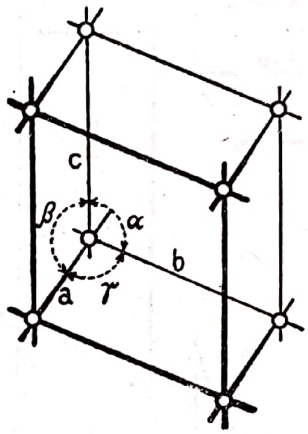


Fig. 109. Reţeaua triclinică.

Sistemul triclinic cuprinde două clase de simetrie:

— *clasa primitivă* = asimetrică sau pedială (A^1), lipsită de orice element de simetrie, în care se întîlnesc numai monoedre sau pedioane, de unde şi denumirea de clasă monoedrică sau pedială. Exemple de cristale cu această simetrie: tartratul acid de stronţiu, bicromatul de potasiu;

— *clasa centrată* = pinacoidală (C), clasa holoedrică a sistemului, cu un centru de simetrie, în care apar numai pinacoizi, de unde şi denumirea de clasă pinacoidală. Exemple de minerale din această clasă: calcantit, disten, axinit, albit, anortit.

Sistemul monoclinic. Cristalele monoclinice sînt caracterizate prin prezenţa unei singure axe de simetrie, care coincide cu axa singurei zone clinogonale a sistemului.

În sistemul monoclinic se pot alege două *forme primitive* care să cuprindă simetria holoedrică (A^2CP) a sistemului: paralelipipedul cu baza dreptunghi (forma lui Miller) (fig. 110, *a*) şi prisma clinorombică (forma lui Lévy) (fig. 110, *b*). Cea dintîi este mai avantajoasă pentru calculele cristalografice.

Axele cristalografice se aleg astfel încît să fie paralele cu cele trei direcţii de muchii ale formei lui Miller, şi anume: axa OY paralelă cu A^2, axa OX paralelă cu muchia cea mai scurtă şi axa OZ verticală şi paralelă

cu muchia cea mai lungă. Axa OZ este deci oblică față de planul axelor X și Y. Axele nefiind echivalente, parametrii lor sînt diferiți între ei.

Această formă primitivă se ține cu unghiul obtuz XOZ (β) în față; ea este definită prin rapoartele $a:b:c$ sau $a:1:c$ și prin valoarea unghiului ascuțit β dintre axele X și Z. Unghiurile α și γ sînt egale cu 90°.

Rețeaua. În acest sistem, rețeaua prezintă două moduri de așezare a punctelor identice compatibile cu simetria holoedrică, deci două paralelipipede elementare:

a) paralelipipedul monoclinic cu baza dreptunghi, avînd nodurile în colțuri, care este în același timp cel mai mic ochi al rețelei; axa A^2 este perpendiculară pe cele două fețe paralelograme (forma Miller) (fig. 111, *a*);

b) paralelipipedul monoclinic cu baza dreptunghi centrat (dublu primitiv). Ochiul rețelei este în acest caz o prismă monoclinică cu baza romb (forma Lévy) (fig. 111, *b*).

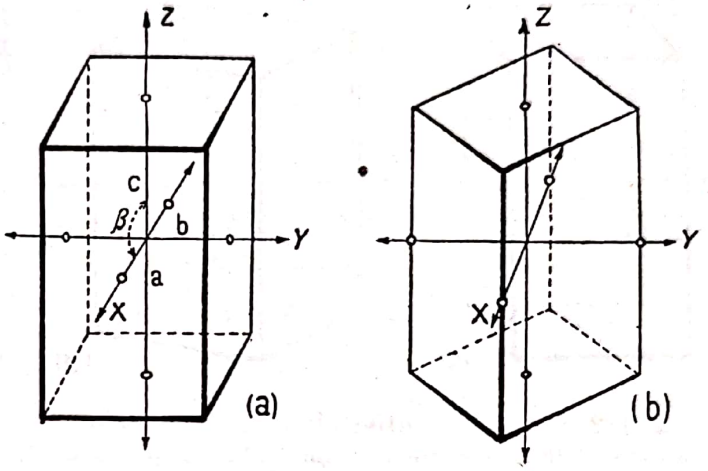


Fig. 110. Formele primitive ale sistemului monoclinic:
a — paralelipipedul monoclinic al lui Miller; *b* — prisma clinorombică a lui Lévy.

Sistemul monoclinic cuprinde trei clase de simetrie:

— *clasa planară* = domatică (P) cu un plan de simetrie, caracterizată prin forma simplă diedrică numită dom (formă hemimorfă). Exemple de cristale: eterul paratoluidoizo-acidooleic, tetrationatul de potasiu, mineralul skolecit;

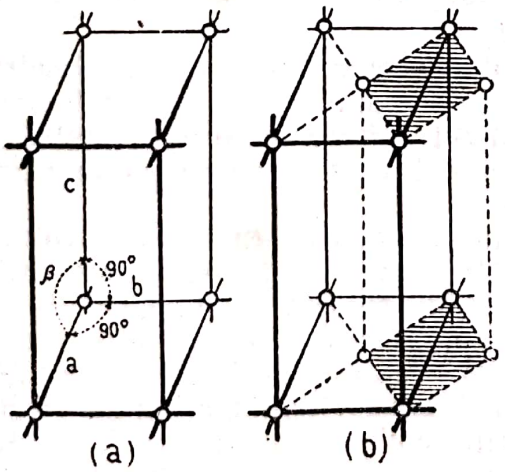


Fig. 111. Rețeaua monoclinică:
a — simplă; *b* — cu bazele centrate.

— *clasa axială* = sfenoidală (A^2) cu o axă binară polară are forme simple diedre, numite sfenoid, care pot fi enantiomorfe (fiind în același timp hemimorfe). Exemple de cristale: acizii tartrici levogir și dextrogir, zaharoza, lactoza;

— *clasa planaxială* = prismatică (A^2PC) este clasa holoedrică a sistemului; forma simplă generală este prisma monoclinică cu baza romb; acestei simetrii îi aparțin peste 300 de substanțe cristalizate: covelina, realgarul,

gipsul, titanitul, epidotul, diopsidul, augitul, hornblenda, muscovitul, biotitul, ortoza etc.

Sistemul rombic. În acest sistem cristalografic se grupează toate cristalele care au trei zone ortogonale, perpendiculare între ele.

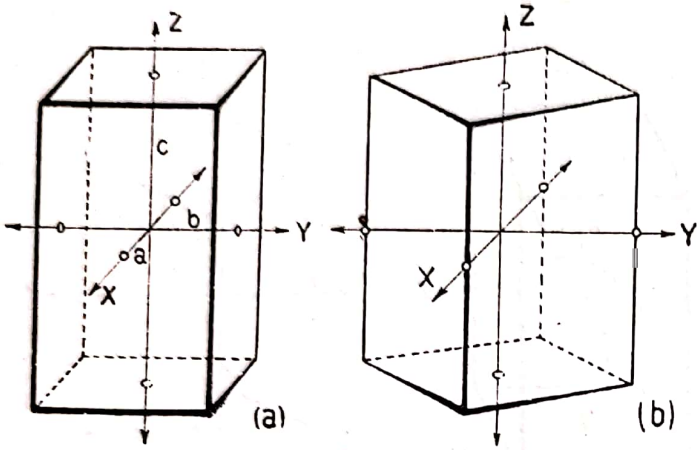


Fig. 112. Formele primitive ale sistemului rombic: *a* — paralelipipedul rombic al lui Miller; *b* — prisma ortorombică a lui Lévy.

Ca și la sistemul monoclinic, se pot alege două *forme primitive* (fig. 112): paralelipipedul cu baza dreptunghi al lui Miller și prisma ortorombică cu baza romb a lui Lévy, ambele avînd simetria clasei holoedrice:

$$A^2A'^2A''^2CPP'P''.$$

În cazul formei lui Miller, axele cristalografice sînt paralele cu cele trei direcții de muchii ale paralelipipedului și coincid cu axele de simetrie, și anume: axa X, paralelă cu latura scurtă a bazei, coincide cu axul A'^2, axa Y, paralelă cu latura lungă a bazei, coincide cu A''^2, iar axa Z, paralelă cu muchia prismatică, se suprapune cu A^2 (fig. 112, *a*).

Axele cristalografice, perpendiculare între ele, nu sînt echivalente, astfel că parametrii lor sînt diferiți.

Avem deci: $\alpha = \beta = \gamma = 90°$; $a \neq b \neq c$; $a : 1 : c$.

Pentru a defini forma primitivă a lui Miller, trebuie determinate rapoartele $a : b$ și $c : b$. Forma lui Miller e mai practică pentru calculele cristalografice.

Forma primitivă a lui Lévy se așază cu diedrul obtuz în față și cu diedrele ascuțite în lături. Laturile rombului de bază al prismei lui Lévy sînt diagonalele dreptunghiului de bază al formei lui Miller. Axele cristalografice coincid cu axele de simetrie (fig. 112, *b*).

Rețeaua acestui sistem prezintă patru moduri compatibile cu simetria holoedrică. Ținînd seama că rețeaua plană cu această simetrie nu poate avea ca ochi decît dreptunghiuri simple sau dreptunghiuri centrate, paralelipipedele elementare din sistemul rombic nu pot fi decît următoarele patru (fig. 113):

a) paralelipipedul cu baza dreptunghi cu nodurile în cele opt colțuri (simplu). Este forma primitivă a lui Miller. Poate fi transformată într-o prismă rombică cu bazele centrate, ducînd diagonalele în rețeaua plană;

b) paralelipipedul cu bazele centrate. Este dublu primitiv, cel mai mic ochi al rețelei fiind prisma ortorombică (primitivul lui Lévy);

c) paralelipipedul cu interiorul centrat, deci tot dublu primitiv. Poate fi înlocuit cu o prismă ortorombică cu toate fețele centrate;

d) paralelipipedul cu toate fețele centrate, deci cvadruplu primitiv. Poate fi înlocuit cu o prismă ortorombică cu interiorul centrat.

În sistemul rombic sînt două feluri de rețele corespunzătoare celor două forme primitive. Ele se pot transpune una într-alta, prin considerarea direcțiilor diagonale din rețeaua plană.

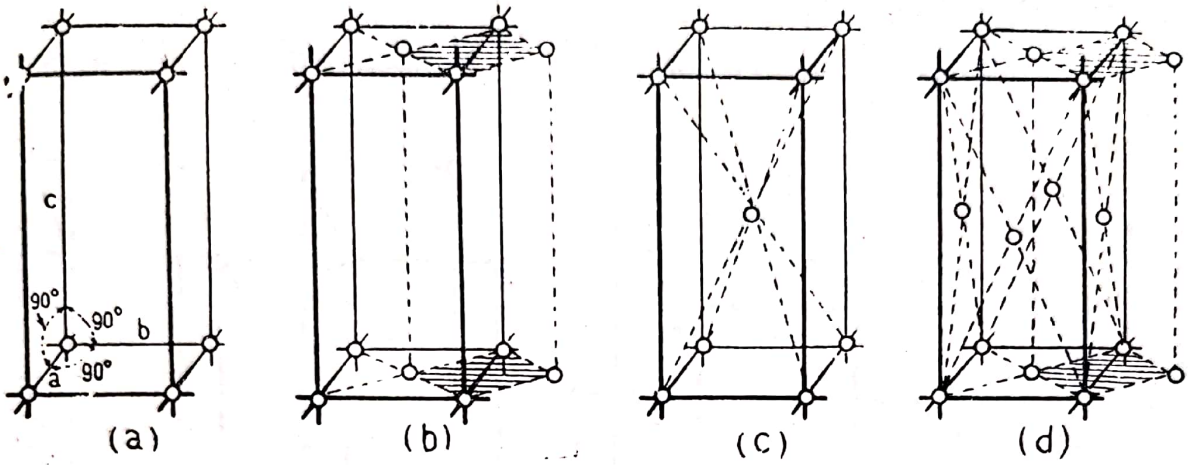


Fig. 113. Rețeaua rombică:
a — simplă; *b* — cu bazele centrate; *c* — cu interiorul centrat; *d*— cu toate fețele centrate.

În acest sistem se grupează trei clase de simetrie:

— *clasa planară* = rombică piramidală ($A^2 2P$) cu forme hemimorfe, avînd ca formă simplă generală piramida rombică. Exemple: calamina, struvitul;

— *clasa axială* = rombică bisfenoidală ($3A^2$) conține numai axe de simetrie, formele sînt deci enantiomorfe; forma simplă generală este tetraedrul (bisfenoidul) rombic. Exemple: epsomitul;

— *clasa planaxială* = rombică bipiramidală ($3A^2 3PC$) este clasa holoedrică rombică; forma simplă generală este bipiramida rombică; este a doua clasă a cărei simetrie o prezintă foarte numeroase minerale și substanțe chimice (peste 1 500): sulful, marcasitul, stibina, mispichelul, brookitul, aragonitul, ceruzitul, baritina, olivina, topazul, andaluzitul, enstatitul, apoi: salpetrul, acidul acetic, sublimatul etc.

Sistemul pătratic. Acest sistem cuprinde toate cristalele care au o singură zonă tetragonală.

Forma primitivă este o prismă cu baza pătrată, avînd simetria rețelei și a clasei holoedrice:

$$A^4 2A^2 2A'^2 C\pi 2P 2P'.$$

La prisma pătratică deosebim două specii, după cum o așezăm cu o muchie prismatică (sp. I) sau cu o față de prismă spre observator (sp. a II-a) *.

Axele cristalografice sînt de două feluri: axele X și Y, echivalente, cuprinse în planul principal de simetrie, și axa Z, verticală, diferită de primele. Axa Z, paralelă cu muchia prismatică, coincide în ambele cazuri cu axele A^2 (fig. 114, *a*, *b*).

*După școala franceză (G. Friedel), speciile sînt inversate.

Constantele cristalografice sînt: $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, $a : b : c$, respectiv $1 : \frac{c}{a}$, deoarece $a = b \neq c$.

Rețeaua pătratică prezintă două moduri, și anume:

a) paralelipipedul elementar simplu cu nodurile dispuse în colțurile unei prisme pătratice (fig. 115, *a*). Acest mod este identic cu acela în care bazele prismei sînt centrate;

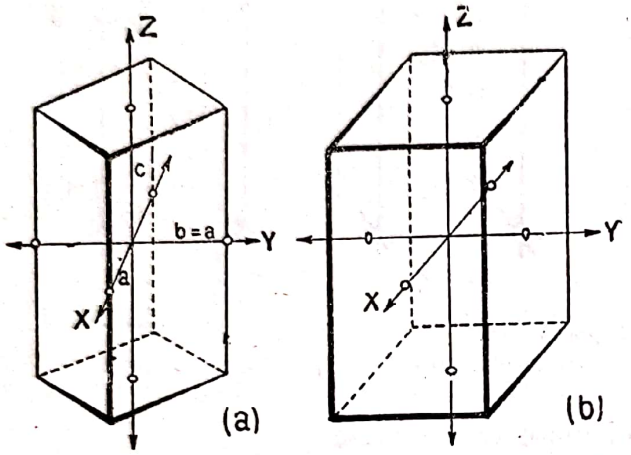


Fig. 114. Forma primitivă a sistemului pătratic: *a* — prisma pătratică de specia I; *b* — prisma pătratică de specia a II-a.

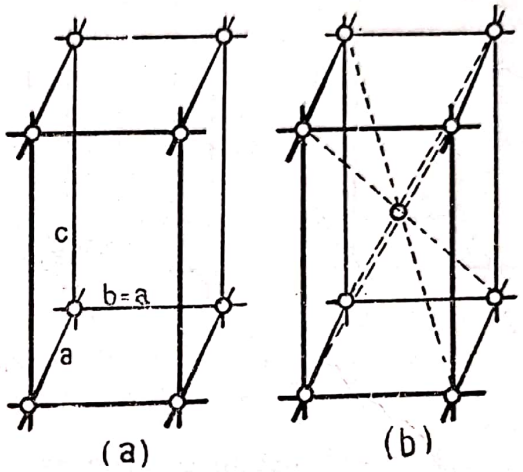


Fig. 115. Rețeaua pătratică: *a* — simplă; *b* — cu interiorul centrat.

b) paralelipipedul elementar centrat intern, avînd în plus un nod în centrul prismei pătratice (fig. 115, *b*). Acesta este un ochi multiplu (dublu, două noduri) al celui mai mic ochi al rețelei, care nu mai are simetrie cuaternară ci una ternară.

Prisma cu toate fețele centrate se reduce tot la o prismă centrată intern, cum rezultă dacă se duc laturile bazei în direcția diagonalelor pătratului de bază centrat.

Sistemul pătratic are șapte clase de simetrie:

— *clasa primitivă* = tetragonală piramidală (A^4), cu o axă tetragonală polară, cu forme hemimorfe, are ca formă simplă generală piramida tetragonală. Exemplu: wulfenitul;

— *clasa centrată* = tetragonală bipiramidală (A^4PC), cu un plan principal de simetrie; forma simplă generală: bipiramida tetragonală. Exemplu: scheelitul;

— *clasa planară* = ditetragonală piramidală (A^44P), cu forme hemimorfe (axa A^4 este polară); forma simplă generală: piramida ditetragonală. Exemple: succin-iod-imid, pentaeritrit;

— *clasa axială* = tetragonală trapezoedrică (A^44A^2) este holoaxă, are deci forme enantiomorfe; forma simplă generală: trapezoedrul tetragonal. Exemplu: tricloracetat de potasiu;

— *clasa planaxială* = ditetragonală bipiramidală (A^44A^25PC) este clasa holoedrică; forma simplă generală: bipiramida ditetragonală. Exemple: anataz, rutil, zircon, casiterit, vesuvian, apofilit;

— *clasa primitivă giroidală* (de inversiune) = tetragonală bisfenoidică ($A^2/_4$) cu o tetragiroidă; forma simplă generală este tetraedrul (bisfenoid) tetragonal. Exemplu: silicatul de Al și Ca sintetic, singurul exemplu cunoscut;

— *clasa planară giroidală* (de inversiune) = tetragonală scalenoedrică ($A^2/_4 2A^2 2P'$), cu forma simplă generală: scalenoedrul tetragonal. Exemple: calcopirita, cianura de mercur, carbamida.

Sistemul hexagonal. Cristalele din acest sistem au o singură zonă hexagonală, ca și cristalele sistemului romboedric. De aceea, unii autori consideră aceste două sisteme cristalografice ca subsisteme ale unui sistem hexagonal în sens larg, ale cărui clase, 12 în total, se caracterizează prin prezența unei singure axe principale de simetrie de ordinul 3 sau 6 (A^3, A^3_6, A^6).

Alți autori grupează cinci clase cu axe senare (A^6) într-un sistem hexagonal în sens restrîns și restul de șapte clase cu axe ternare (A^3) și hexagiroide (A^3_6) într-un sistem trigonal; iar alții consideră clasele cu hexagiroide la grupa claselor cu axe senare, sistemul hexagonal A cu 7 clase, restul claselor cu axe ternare simple constituind sistemul hexagonal B cu 5 clase.

Ținînd însă seama de tipurile de rețele corespunzătoare, se pot grupa toate clasele de simetrie a căror rețea este romboedrică și care sînt caracterizate printr-o trigiră * și prin lipsa planului principal de simetrie într-un sistem *romboedric* (cinci clase), iar restul de clase caracterizate printr-o hexagiră (cinci clase) plus două clase trigonoedrice cu trigiră și plan perpendicular pe ea** și cărora le corespunde o rețea senară, într-un sistem *hexagonal* în sens restrîns (în total șapte clase), clasificare care va fi urmată în acest manual.

Forma primitivă a sistemului hexagonal este o prismă hexagonală, avînd simetria clasei holoedrice a sistemului:

$$A^6\, 3A^2\, 3A'^2\, C\pi\, 3P\, 3P'.$$

Această prismă poate fi așezată în două feluri:

a) cu o față spre observator, prisma hexagonală de specia I (fig. 116, *a*),

b) cu o muchie spre observator, prisma hexagonală de specia a II-a (fig. 116, *b*).

Pentru definirea constantelor cristalografice din acest sistem, s-a propus un sistem de patru axe cristalografice, din care una este axa verticală OZ, care coincide cu axa A^6, paralelă cu muchia verticală a prismei hexagonale, iar celelalte trei axe OX, OY și OU sînt orizontale și coincid cu axele A^2, care, la prisma de specia I sînt paralele cu muchiile bazei, adică cu diagonalele hexagonului bazal. Axele A'^2 sînt perpendiculare pe muchiile bazei.

Axele X, Y și U sînt echivalente și sînt cuprinse în planul principal π, făcînd între ele unghiul de 120° (unghiul γ), iar axa Z este perpendiculară pe planul celorlalte trei (unghiurile $\alpha = \beta = 90°$) și are o valoare diferită de a lor. Axele orizontale sînt astfel așezate, încît partea negativă a axei U bisectează unghiul părților pozitive ale axelor X și Y (fig. 117).

În sistemul hexagonal, avînd patru axe cristalografice, vor fi patru parametri fundamentali, din care trei corespunzători axelor echivalente X,

* În două cazuri trigira este în același timp o hexagiroidă.

** Aceste trigire asociate cu un plan perpendicular sînt în același timp axe de inversiune.

Y, U, egali, pe cînd al patrulea, corespunzător axei Z, va diferi de primii trei ($a = b = d \neq c$).

Prin urmare, relația axială și unghiurile axelor cristalografice în sistemul hexagonal sînt: $a : a : a : c$, respectiv $1 : \frac{c}{a}$, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$.

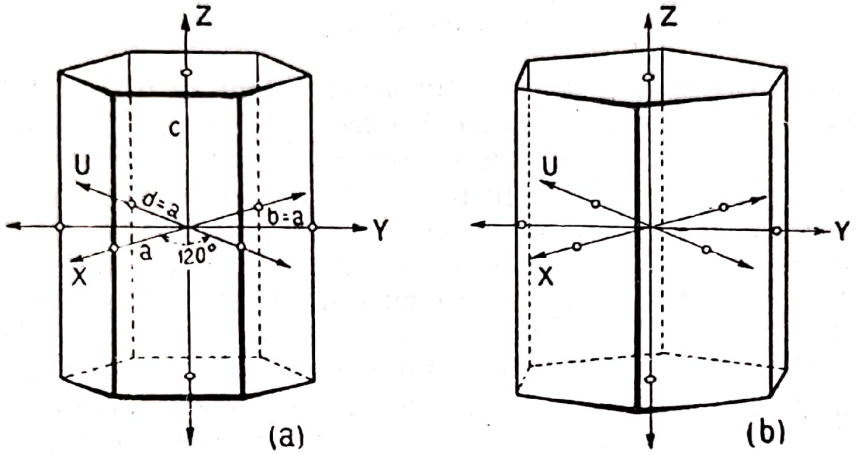


Fig. 116. Forma primitivă a sistemului hexagonal:
a — prisma hexagonală de specia I; *b* — prisma hexagonală de specia a II-a.

Indicii în sistemul hexagonal. Simbolul unei fețe în acest sistem va fi deci compus din patru indici, din care primul se referă la axa X, al doilea la axa Y, al treilea la axa U și al patrulea la axa Z și se notează h, k, i, l (indicii lui Bravais).

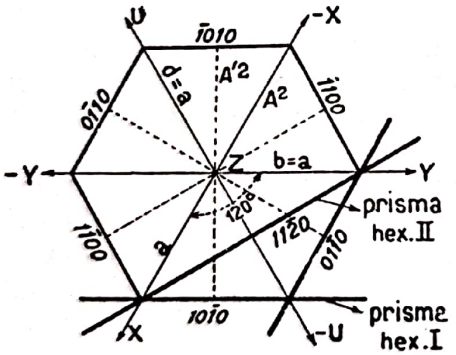


Fig. 117. Orientarea axelor cristalografice și a axelor de simetrie în raport cu cele două poziții ale formei primitive a sistemului hexagonal.

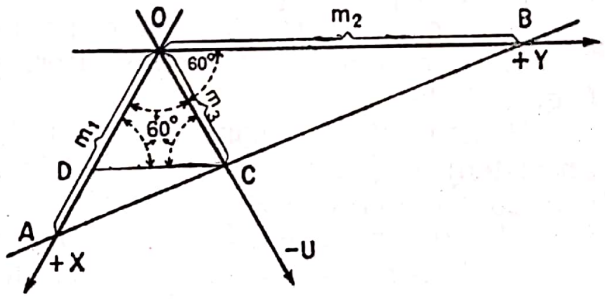


Fig. 118. Relațiile între parametrii axelor cristalografice în sistemul hexagonal.

Cunoscînd indicii h și k, se poate deduce și al patrulea indice i în felul următor:

Fie OX, OY și OU cele trei axe orizontale de referință, pe care se ia: $OA = m_1$ și $OB = m_2$ distanțele tăiate de o față oarecare pe axele OX și OY, și $OC = m_3$, distanța tăiată de aceeași față pe porțiunea negativă a axei OU (fig. 118).

Ducînd prin C o paralelă CD la axa OY, se obțin triunghiurile asemenea AOB și ADC, din care se deduc următoarele rapoarte: $\frac{AO}{AD} = \frac{OB}{DC}$. Dar, triunghiul OCD fiind echilateral, rezultă
$DC = OC = OD = m_3$; $AD = AO - DO = m_1 - m_3$.

Înlocuind în proporția de mai sus, avem:

$$\frac{m_1}{m_1 - m_3} = \frac{m_2}{m_3}, \text{ de unde: } m_3 = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}.$$

Punînd în locul lungimilor numerice inversii lor, adică indicii, avem:

$$\frac{1}{i} = \frac{\frac{1}{h} \cdot \frac{1}{k}}{\frac{1}{h} + \frac{1}{k}}, \text{ de unde } i = h + k.$$

m_3 are însă o valoare negativă, fiind pe porțiunea negativă a axei U, de aceea $i = -(h + k)$, de unde $h + k + i = 0$.

Simbolul feței fundamentale, după notația lui Bravais, va fi deci de forma $(h\ k\ \bar{i}\ l)$, adică $(11\bar{2}1)$.

Rețeaua hexagonală. Există un singur tip de rețea care posedă simetria clasei holoedrice, un singur mod de așezare a punctelor identice compatibil cu această simetrie, deci un singur paralelipiped elementar. Paralelipipedul elementar al acestei rețele este o prismă hexagonală cu bazele centrate (fig. 119).

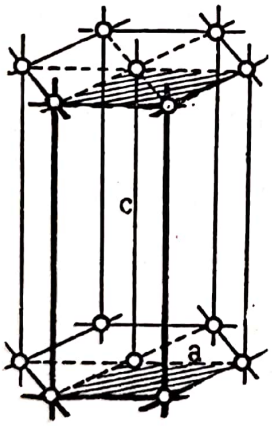


Fig. 119. Rețeaua hexagonală; celula rombică a rețelei hexagonale (haşurat).

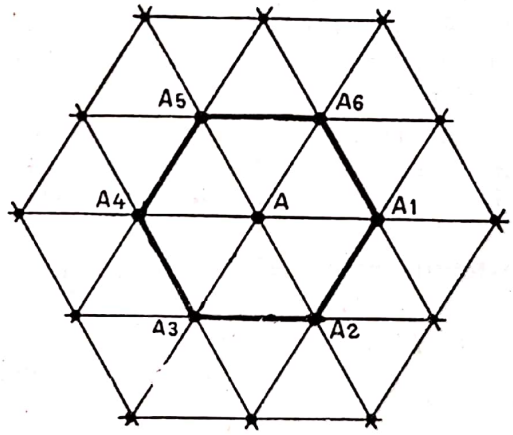


Fig. 120. Plan reticular de simetrie hexagonală.

Într-adevăr, dacă avem un nod A și voim să construim rețeaua hexagonală, va trebui ca prin nodul A să treacă o axă A^6 perpendiculară pe rețeaua plană. Vor apărea deci nodurile imediate vecine $A_1A_2...A_6$, care sînt așezate la vîrfurile unor triunghiuri echilaterale alăturate și care formează o rețea rombică cu unghiurile de 60° (fig. 120). Din figură se vede ușor că axe de simetrie senare nu pot trece decît prin nodurile $A\ A_1\ A_2...A_6$. Rețeaua plană imediat vecină va avea exact aceeași formă, nodurile ei vor

sta pe axele A^6 și se vor proiecta pe nodurile A ale primei rețele plane. Celula rețelei va fi deci o prismă rombică cu baza romb de 60°. Pentru a obține simetria hexagonală, va trebui însă să se ia în considerare trei astfel de prisme, care dau naștere formei primitive a sistemului: prisma hexagonală cu bazele centrate.

Sistemul hexagonal astfel definit cuprinde șapte clase de simetrie:

— *clasa primitivă* = hexagonală piramidală (A^6), cu o axă senară polară, deci forme hemimorfe; forma simplă generală este o piramidă hexagonală. Exemple: nefelinul, sulfatul de litiu și potasiu;

— *clasa centrată* = hexagonală bipiramidală (A^6PC) având un plan principal de simetrie, are ca formă simplă generală bipiramida hexagonală. Exemplu: apatitul;

— *clasa planară* = dihexagonală piramidală ($A^6\,6P$), având o axă polară, prezintă forme hemimorfe; forma simplă generală este piramida dihexagonală. Exemple: wurtzitul, zincitul, greenockitul, iodura de argint;

— *clasa axială* = hexagonală trapezoidală ($A^6 6A^2$) prezintă forme enantiomorfe; forma simplă generală este trapezoedrul hexagonal cu forme corelate drepte și stîngi. Exemplu: cuarțul, varietatea de temperatură înaltă (între 575 și 870°C);

— *clasa planaxială* = dihexagonală bipiramidală ($A^6 6A^2 7PC$) este clasa holoedrică hexagonală; forma simplă generală este bipiramida dihexagonală. Exemple: berilul (smaragdul), iodoformul.

La aceste clase cu axă senară se adaugă cele două clase trigonoedrice cu axe de inversiune (trigiră și plan perpendicular):

— *clasa primitivă giroidală* (sau de inversiune) = trigonală bipiramidală (A^3P), cu forma simplă generală o bipiramidă trigonală. Exemple: fosfatul acid de argint, singura substanță cunoscută;

— *clasa planară giroidală* (sau de inversiune) = ditrigonală bipiramidală ($A^3 3A^2 4P$) constituie clasa holoedrică a sistemului trigonal, respectiv a sistemului hexagonal B al unor autori; forma simplă generală este bipiramida ditrigonală. Exemple sînt foarte rare: ferosiliciul și benitoitul.

Sistemul romboedric. Cristalele romboedrice au o singură zonă hexagonală, ca și cristalele sistemului hexagonal.

Forma primitivă care posedă toată simetria clasei holoedrice a acestui sistem, deci și a rețelei respective, este un romboedru a cărui formulă de simetrie este $A^3 3A^2 C 3P$.

Deosebim: romboedrul de specia I pozitiv ($h0\bar{h}l$) și negativ ($0h\bar{h}l$), specia a II-a pozitiv ($h\,h\,2\bar{h}\,l$) și negativ ($2h\,\bar{h}\,\bar{h}\,l$) și forma generală specia a III-a ($h\,k\,\bar{i}\,l$), pozitive și negative, respectiv drepte și stîngi.

Axele cristalografice în acest sistem pot fi alese în două feluri:

1) Pot fi luate ca axe de coordonate trei muchii ale unui romboedru fundamental (1011) ce converg la unul din capetele axei A^3 (muchii polare). Aceste muchii fiind echivalente, parametrii corespunzători sînt egali.

Pentru definirea formei primitive este suficient să se cunoască unghiul diedru corespunzător unei muchii polare luată ca axă de coordonate, adică unghiul normalelor celor două fețe ce determină muchia, din care se poate calcula unghiul XOY dintre axele de coordonate.

Scanned with OKEN Scanner

Deci: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$.

Prin analogie cu sistemul cubic, romboedrul putînd fi considerat ca un cub alungit sau turtit după una din axele A^3 ale cubului, care funcţionează şi ca hexagiroide, se ia ca faţă fundamentală faţa perpendiculară pe A^3 (ca, de exemplu, faţa octaedrului cubic), care va avea simbolul (111), în indici Miller.

Transformarea indicilor Bravais hexagonali (h, k, i, l) în indici Miller romboedrici (p q r) se face după egalităţile următoare:

$$p = 2h + k + l \qquad h = \frac{p - q}{3};\ i = \bar{h} + \bar{k};$$

$$q = k - h + l \qquad k = \frac{q - r}{3};\ l = \frac{p + q + r}{3},$$

$$r = -2k - h + l$$

iar unghiurile se calculează din unghiul dintre direcţiile (001) şi $(01\bar{1}) = 90 - \frac{\alpha}{2}$.

2) Se obişnuieşte însă să se ia axa A^3 drept axă Z, iar axele binare, care ies în mijlocul muchiilor laterale, drept axe X, Y şi U, ca şi la sistemul hexagonal (fig. 121). Relaţia axială, unghiurile axelor cristalografice şi notaţia feţelor sînt ca la sistemul hexagonal.

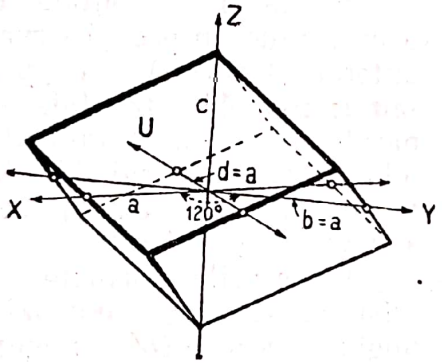


Fig. 121. Forma primitivă a sistemului romboedric.

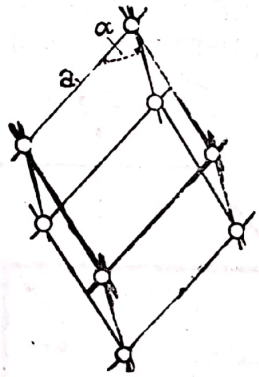


Fig. 122. Reţeaua romboedrică.

Reţeaua. Paralelipipedul elementar al acestui sistem este romboedrul, care este în acelaşi timp cel mai mic ochi al reţelei şi este singurul mod al reţelei (fig. 122). Într-adevăr, romboedrii cu feţele centrate sau romboedrii cu interiorul centrat se pot totdeauna transforma în romboedri simpli.

Sistemul romboedric cuprinde cinci clase de simetrie:

— *clasa primitivă* = trigonală piramidală (A^3), cu o axă ternară polară, are forme hemimorfe, forma simplă generală fiind o piramidă trigonală. Exemple de cristale cu această simetrie sînt foarte rare: periodatul de sodiu;

— *clasa centrată* = romboedrică (A^3_6) cu o hexagiroidă, numită şi clasa romboedrică, forma simplă generală fiind un romboedru de specia a III-a de simbol (h k $\bar{i}$ l). Exemple de minerale: ilmenit, dolomit, dioptaz, fenakit;

— *clasa planară* = ditrigonală piramidală ($A^3 3P$) cu axă polară, prezintă forme hemimorfe; forma simplă generală este o piramidă ditrigonală. Exemple: carborundum, pirargirit, turmalină;

— *clasa axială* = trigonală trapezoedrică ($A^3 3A^2$) conține numai axe de simetrie; are forme enantiomorfe; forma simplă generală este trapezoedrul trigonal. Exemple: cuarțul hidrotermal (de temperatură joasă, sub 575°C), cinabrul;

— *clasa planaxială* = ditrigonală scalenoedrică [$A_0^3 3A^2 3P(C)$] este holoedria sistemului romboedric; forma simplă generală este scalenoedrul ditrigonal. Exemple numeroase: calcitul, magnezitul, hematitul, corindonul, arsenul, nitratul de sodiu.

Sistemul cubic. În acest sistem sînt cuprinse toate cristalele care prezintă trei zone tetragonale și patru zone hexagonale. *Forma primitivă* a acestui sistem este un cub care posedă simetria clasei holoedrice a sistemului, și anume:

$$3A^4 4A_6^3 6A^2 C 3\pi 6P.$$

Sistemul de referință este dat de cele trei direcții de muchii ale cubului, axele zonelor tetragonale, care se aleg drept axe cristalografice. Acest sistem de referință ni-l închipuim deplasat în centrul cubului, astfel încît să coincidă cu cele trei axe A^4 ale formei primitive (fig. 123). Axele cristalografice sînt rectangulare și se notează în felul următor:

Așezînd cubul cu o față spre observator, axa A^4 orizontală, care este perpendiculară pe această față, deci axa care vine înspre observator (axa anteroposterioară), se notează X sau a; axa A^4 orizontală, care este paralelă cu această față, deci paralelă cu observatorul (de la stînga la dreapta), este axa Y sau b, iar axa verticală A^4 este axa Z sau c.

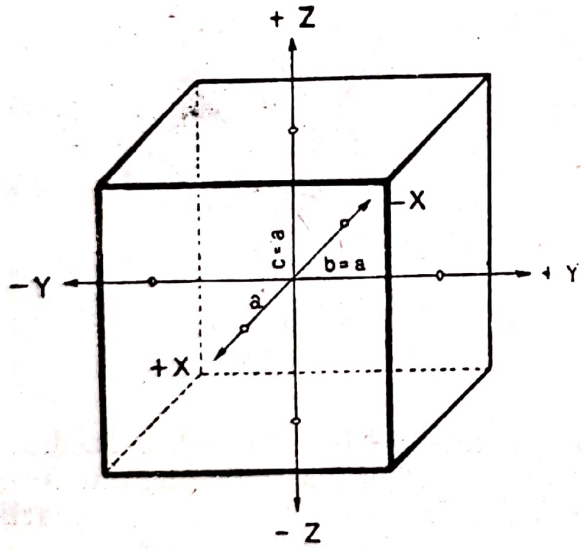


Fig. 123. Forma primitivă a sistemului cubic.

Unghiurile formate de axele cristalografice se notează astfel: unghiul $\alpha = YOZ$, unghiul $\beta = XOZ$ și unghiul $\gamma = XOY$. La sistemul cubic toate aceste unghiuri sînt drepte. Axele cristalografice ale acestui sistem sînt echivalente, deci și parametrii feței fundamentale, luați ca unități de măsură pe cele trei direcții, sînt egali, adică: $a = b = c = 1$.

Relația axială este $a : a : a$ sau $1 : 1 : 1$.

În *rețeaua* cubică există trei moduri de așezare a punctelor identice, compatibile cu simetria cubică holoedrică a rețelei, de unde rezultă trei paralelipipede elementare, și anume (fig. 124, *a*, *b*, *c*):

Rețeaua cubică simplă (modul hexaedric) cu nodurile în cele opt colțuri ale cubului primitiv, care este în același timp și cel mai mic ochi al rețelei,

Scanned with OKEN Scanner

adică celula cubică, al cărei volum este egal cu opt optimi de nod (un nod întreg).

Rețeaua cubică cu interiorul centrat (modul dodecaedric) la care nodurile sînt așezate în colțurile și în centrul cubului elementar. Această rețea este deci o rețea cubică multiplă, cubul centrat intern, avînd două noduri întregi

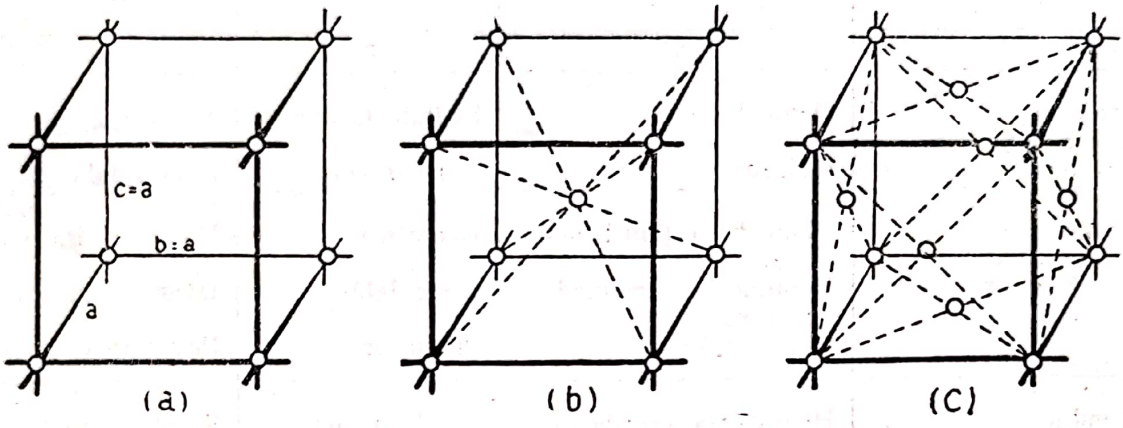


Fig. 124. Rețeaua cubică:
a — simplă; *b* — cu interiorul centrat; *c* — cu toate fețele centrate.

— un nod în centru și opt optimi de noduri în colțuri — are un volum de două ori mai mare ca al celui mai mic ochi al rețelei. Cel mai mic ochi al acestei rețele, în interiorul căruia nu trebuie să se mai afle nici un punct identic cu cele din colțurile ochiului, nu mai poate avea decît cel mult simetria unui romboedru.

Rețeaua cubică cu toate fețele centrate (modul octaedric), ale cărei puncte identice sînt așezate în colțurile cubului și în mijlocul tuturor fețelor cubului. Volumul acestui cub este de patru ori mai mare* decît al celui mai mic ochi al rețelei, care și de data aceasta are tot forma unui romboedru.

În toate aceste trei moduri ale rețelei cubice, forma primitivă care definește constantele cristalografice ale sistemului cubic rămîne tot cubul, fie că e simplu sau multiplu (cu interiorul centrat sau cu toate fețele centrate). Rețelele cubice centrate se pot deduce foarte ușor din rețeaua simplă, dacă se dă acesteia o translație egală cu jumătate din diagonala cubului, respectiv jumătate din diagonala unei fețe.

Sistemul cubic cuprinde cinci clase de simetrie:

— *clasa primitivă* — tetartoedrică pentagondodecaedrică ($3A^2 4A^3$) cuprinde axele tetraedrului, axele A^3 fiind polare; formele sînt enantiomorfe și în același timp hemimorfe; forma simplă generală este tritetraedrul pentagonal (dodecaedrul pentagonal tetraedric sau tetartoedric). Exemple de cristale din această clasă: ullmanitul, cloratul de sodiu, nitrații de Pb, de Ba, de Sr;

— *clasa centrată* — diakisdodecaedrică ($3A^2 4A_6^3 3PC$), avînd axele ternare cu funcție de hexagiroide; forma simplă generală este didodecaedrul sau diploedrul. Exemple de cristale: pirita, cobaltina, alaunii etc;

* 8 optimi în colțuri + 6 jumătăți în centrul fețelor = 4 noduri întregi.

Caracterizarea celor 32 de clase de

Sistemul cristalografic și constantele cristalografice			Denumirea claselor			
			Școala franceză (G. Friedel)		Școala germană (Groth)	Școala rusă (Institutul 1924)
1			2		3	4
Triclinic $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$ $a \neq b \neq c$			Hemiedrică Holoedrică		Pedială (asimetrică) Pinacoidală	Monoedrică Pinacoidală
Monoclinic $\alpha = \gamma = 90°$ $\beta \neq 90°$ $a \neq b \neq c$			Hemiedrică (antihemiedrie) Hemimorfă (hemiedrie holoaxă) Holoedrică		Domatică Sfenoidală Prismatică	Diedrică fără axe Diedrică cu axe Prismatică
Rombic $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ $a \neq b \neq c$			Hemimorfă (antihemiedrie) Hemiedrică (hemiedrie holoaxă) Holoedrică		Rombică piramidală Rombică bisfenoidală Rombică bipiramidală	Rombică piramidală Rombică tetraedrică Rombică dipiramidală
Pătratic (= tetragonal) $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ $a \neq b \neq c$			Tetartoedrică (cu ax cuaternar) Paramorfă (parahemiedrie) Hemimorfă (antihemiedria cu ax cuaternar) Enantiomorfă (hemiedrie holoaxă) Holoedrică Tetartoedrică (Sp. II) (sfenoedrică) Hemiedrică (Sp. II) (antihemiedrie sfenoedrică)		Tetragonală piramidală Tetragonală bipiramidală Ditetragonală piramidală Tetragonală trapezoedrică Ditetragonală bipiramidală Tetragonală bisfenoidică Tetragonală scalenoedrică	Tetragonală piramidală Tetragonală dipiramidală Ditetragonală piramidală Tetragonală trapezoedrică Ditetragonală dipiramidală Tetragonală tetraedrică Tetragonală scalenoedrică
Hexagonal, în sens larg, $\alpha = \beta = 90°\ \gamma = 120°$ $a = b = d \neq c$	Romboedric	Trigonal	Ogdoedrică Paratetartoedrie (Sp. II) Antitetartoedrie (hemimorfă) Tetartoedrie (holoaxă cu ax ternar) Parahemiedrie (Sp. II) cu ax ternar	Tetartoedrică Paramorfă (parahemiedrie) Hemimorfă (antihemiedrie) Enantiomorfă (hem. holoaxă) Holoedrică	Trigonală piramidală Romboedrică Ditrigonală piramidală Trigonală trapezoedrică Ditrigonală scalenoedrică	Trigonală piramidală Romboedrică Ditrigonală piramidală Trigonală trapezoedrică Ditrigonală scalenoedrică

Scanned with OKEN Scanner

simetrie ale poliedrelor cristaline *Tabela 4*

de simetrie şi sovietică „Feodorov") 1935	Formula de simetrie	Notaţia (simbolul) Schoenflies	Hermann-Mauguin (axe de inversiune)	Şubnikov (giroide)	Internaţional (axe de inversiune)
5	6	7	8	9	10
Primitivă	A^1	C_1	1	1	$P1$
Centrată	$(A_2^1) = C$	$C_i = S_2$	$\bar{1}$	$\bar{2}$	$P\bar{1}$
Planară	P	C_s	m	m	Pm
Axială	A^2	C_2	2	2	$P2$
Planaxială	A^2PC	C_{2h}	$\frac{2}{m}$	$2 : m$	$P2/m$
Planară	A^22P	C_{2v}	$mm2$	$m \cdot 2$	Pmm
Axială	$3A^2$	$D_2 = V$	222	$2 : 2$	$P222$
Planaxială	$3A^23PC$	$D_{2h} = V_h$	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$m{\cdot}2 : m$	$Pmmm$
Primitivă	A^4	C_4	4	4	$P4$
Centrată	A^4PC	C_{4h}	$\frac{4}{m}$	$4 : m$	$P4/m$
Planară	A^44P	C_{4v}	$4mm$	$4 \cdot m$	$P4mm$
Axială	A^44A^2	D_4	422	$4 : 2$	$P42$
Planaxială	A^44A^25PC	D_{4h}	$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$m \cdot 4 : m$	$P4/mmm$
Primitivă giroidală (de inversiune)	A_4^2	S_4	$\bar{4}$	$\bar{4}$	$P\bar{4}$
Planară giroidală (de inversiune)	$A_4^22A^22P$	$D_{2d} = V_d$	$\bar{4}2m$	$\bar{4} \cdot m$	$P\bar{4}2m$
Primitivă	A^3	C_3	3	3	$P3$
Centrată	$A_6^3 = A^3C$	$C_{3i} = S_6$	$\bar{3}$	$\bar{6}$	$P\bar{3}$
Planară	A^33P	C_{3v}	$3m$	$3 \cdot m$	$P3m$
Axială	A^33A^2	D_3	32	$3 : 2$	$P32$
Planaxială	$A_6^33A^23P = A^33A^23PC$	D_{3d}	$\bar{3}\frac{2}{m}$	$\bar{6} \cdot m$	$P\bar{3}m$

Scanned with OKEN Scanner

Sistemul cristalografic și constantele cristalografice			Denumirea claselor		
			Școala franceză (G. Friedel)	Școala germană (Groth)	Școala rusă (Institutul 1924)
1			2	3	4
Hexagonal, în sens larg, $\alpha = \beta = 90°\ \gamma = 120°$ $a = b = d \neq c$	Hexagonal, în sens restrîns (Friedel)	Trigonal	Tetartoedrie hex. (antitetartoedrie trigonoedrică = Paramorfă trigonală)	Trigonală bipiramidală	Trigonală dipiramidală
			Hemiedrie hex. (antihemiedrie trigonoedrică = holoedria trigonală)	Ditrigonală bipiramidală	Ditrigonală dipiramidală
		Hexagonal, în sens restrîns (Groth)	Tetartoedrică (cu ax senar)	Hexagonală piramidală	Hexagonală piramidală
			Paramorfă (parahemiedrie cu ax senar)	Hexagonală bipiramidală	Hexagonală dipiramidală
			Hemimorfă (antihemiedrie cu ax senar)	Dihexagonală piramidală	Dihexagonală piramidală
			Enantiomorfă (hemiedrie holoaxă)	Hexagonală trapezoidală	Hexagonală trapezoidală
			Holoedrică	Dihexagonală bipiramidală	Dihexagonală dipiramidală
Cubic $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ $a = b = c$			Tetartoedrică	Tetartoedrică pentagondodecaedrică	Tritetraedrică
			Paramorfă (parahemiedrie = diploidală)	Diakisdodecaedrică	Didodecaedrică
			Hemimorfă (antihemiedrie)	Hexakistetraedrică	Hexatetraedrică
			Enantiomorfă (hemiedrie holoaxă = giroidală)	Pentagonikositetraedrică	Trioctaedrică
			Holoedrie	Hexakisoctaedrică	Hexoctaedrică

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 4 (continuare)

de simetrie și sovietică „Feodorov" 1935	Formula de simetrie	Notația (simbolul) Schoenflies	Hermann-Mauguin (axe de inversiune)	Șubnikov (giroide)	Internațional (axe de inversiune)
5	6	7	8	9	10
Primitivă giroidală (de inversiune)	A^3P	C_{3h}	$\bar{6}$	$3 : m$	$P\bar{6}$
Planară giroidală (de inversiune)	A^33A^24P	D_{3h}	$\bar{6}m2$	$m \cdot 3 : m$	$P\bar{6}m2$
Primitivă	A^6	C_6	6	6	$P6$
Centrată	A^6PC	C_{6h}	$\frac{6}{m}$	$6 : m$	$P6/m$
Planară	A^66P	C_{6v}	$6mm$	$6 \cdot m$	$P6mm$
Axială	A^66A^2	D_6	622	$6 : 2$	$P62$
Planaxială	A^66A^27PC	D_{6h}	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$m \cdot 6 : m$	$P6/mmm$
Primitivă	$3A^24A^3$	T	23	3/2	$P23$
Centrată	$3A^24A^33PC$	T_h	$\frac{2}{m}\bar{3}$	$\bar{6}/2$	$Pm3$
Planară	$3A^24A^36P$	T_d	$\bar{4}3m$	$3/\bar{4}$	$P\bar{4}3m$
Axială	$3A^44A^36A^2$	O	432	3/4	$P43$
Planaxială	$3A^44A^36A^2$ $9PC$	O_h	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	$\bar{6}/4$	$Pm3m$

Scanned with OKEN Scanner

— *clasa planară* = hexakistetraedrică ($3A^2_4 4A^3 6P$), cu axele principale tetragiroide; forme hemimorfe; forma simplă generală este hexatetraedrul (= hexakistetraedrul). Exemple de minerale frecvente: blenda, tetraedritul;

— *clasa axială* = pentagonikositetraedrică ($3A^4 4A^3 6A^2$) este hemiedria holoaxă a sistemului cubic și prezintă forme enantiomorfe drepte și stîngi; forma simplă generală este trioctaedrul pentagonal sau plagiedrul (= giroedrul). Exemple de cristale: cupritul, silvina, salmiacul (clorura de amoniu);

— *clasa planaxială* = hexakisoctaedrică ($3A^4 4A^3_6 9PC$) este holoedria sistemului cubic; axele ternare sînt hexagiroide; forma simplă generală este hexoctaedrul sau hexakisoctaedrul. Exemple de minerale sînt foarte numeroase: diamantul, cuprul, galena, sarea gemă, fluorina, spinelii (magnetitul), granații etc.

Paralelizarea nomenclaturilor și simbolicei claselor cristalografice. În tabela 4 se prezintă denumirile claselor de simetrie după diferitele școli cristalografice: școala franceză (Friedel), școala germană (Groth), școala de la Leningrad (Institutul „Feodorov"), cu două variante (1924 și 1935). În descrierea claselor s-a folosit nomenclatura sovietică cea mai recentă (1935), completînd-o cu principalele particularități ale formelor simple fundamentale.

Formulele de simetrie sînt scrise condensat, iar în paralel sînt trecute și simbolurile Schoenflies, Hermann-Mauguin, Șubnikov și Internațional, ultimele folosite mai ales la simetriile structurilor reticulare.

Simetria structurii reticulare

Cristalele fiind edificii reticulare, simetria lor geometrică este o consecință directă a aranjamentelor spațiale ale particulelor lor constitutive. Pentru explicarea simetriei geometrice va trebui deci să fie cunoscută simetria structurii reticulare a cristalelor.

Din studiul simetriei externe a poliedrelor cristaline și din compararea acesteia cu **simetria formei reticulare,** s-a dedus că din cele 32 de clase de simetrie posibile la cristale 7 sînt holoedrice, iar 25 sînt meriedrice.

Simetriile holoedrice se explică prin cele 14 moduri de aranjare în spațiu a punctelor identice, stabilite de Bravais, și care se grupează în 7 tipuri reticulare corespunzătoare celor 7 sisteme cristalografice.

În ceea ce privește cristalele meriedrice, s-a văzut că, deși au o simetrie mai scăzută decît a cristalelor holoedrice din același sistem, ele au însă aceeași rețea ca și acestea. Simetriile meriedrice nu-și pot avea deci cauza în forma rețelei și nu pot fi explicate prin rețelele lui Bravais.

S-a căutat să se explice simetriile meriedrice prin simetria proprie a particulelor constitutive ale cristalelor. În majoritatea cazurilor, atomii și ionii ce formează rețeaua au, în medie, o structură sferică, de aceea cristalele holoedrice sînt mult mai răspîndite în natură decît cele meriedrice. Dacă ne-am închipui însă că nodurile unei rețele cristaline în loc să fie sferice ar avea o formă poliedrică, atunci de simetria acestor noduri ar depinde simetria cristalului întreg.

Scanned with OKEN Scanner

Fie o rețea pătratică ale cărei noduri, în loc să fie sferice, ar avea forma unei piramide tetragonale (fig. 125). Este ușor de recunoscut că forma rețelei și-a păstrat simetria holoedrică, deși nodurile sînt hemiedrice, deoarece, prin rotire în jurul axelor binare orizontale, laturile celulei pătratice se suprapun peste laturi echivalente; în schimb, nodurile, avînd forme piramidale, nu se suprapun decît după o rotire de 360°, ceea ce dovedește că nodurile nu posedă centru de simetrie, nici axe binare și nici plan principal de simetrie. Simetria cristalului este hemimorfă ca și a nodurilor, deși rețeaua corespunzătoare prezintă toată simetria clasei holoedrice.

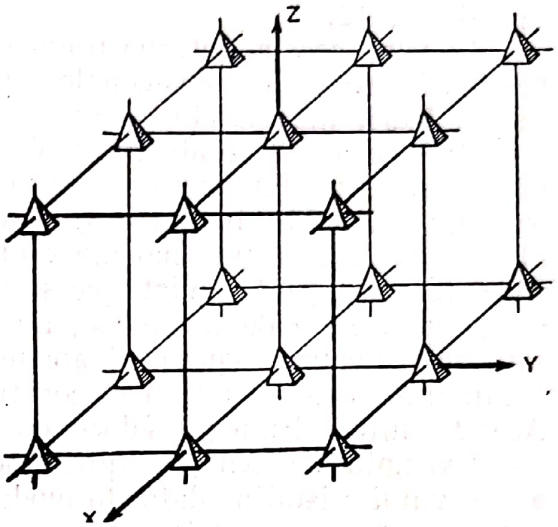


Fig. 125. Explicarea simetriilor meriedrice prin simetria scăzută a particulelor constitutive sau grupărilor de particule din rețea.

Simetria motivului cristalin. Simetriile meriedrice pot fi explicate prin simetria mai scăzută a motivului cristalin, datorită prezenței în interiorul celulei a unor noi puncte identice astfel așezate, încît poziția lor în rețea nu mai satisface simetria holoedrică a acesteia.

Așa, de exemplu, cristalele sistemului romboedric pot fi considerate ca forme hemiedrice ale unor cristale din sistemul hexagonal, avînd o simetrie mai scăzută decît a acestora, ceea ce se explică, prin prezența unor noi puncte identice în celula rețelei hexagonale.

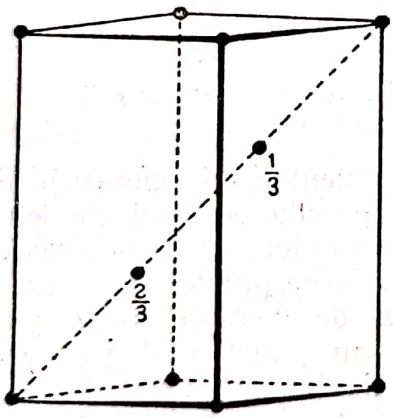


Fig. 126. Explicarea simetriilor meriedrice prin introducerea de particule constitutive în interiorul celulei rețelei.

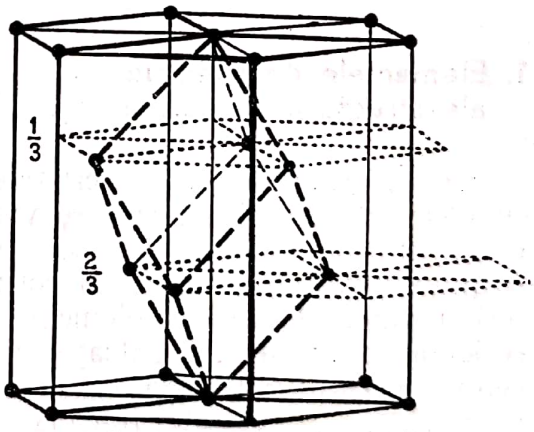


Fig. 127. Rețeaua romboedrică considerată hemiedrică în raport cu rețeaua hexagonală.

Într-adevăr, dacă se introduc în interiorul paralelipipedului elementar al rețelei hexagonale șase puncte identice, situate alternativ la 1/3 și 2/3 din lungimea diagonalelor lungi, luate în același sens, ale prismelor rombice componente se obține un nou paralelipiped elementar (fig. 126), triplu pri-

mitiv, a cărui simetrie însă nu mai este senară. Din cauza punctelor interioare, axa A^6, care trece prin nodurile din mijlocul hexagonului de bază, a devenit o axă A^3, iar axele A'^2 și planele P' au dispărut, ca și planul principal π. Noua dispoziție reticulară are o simetrie ternară, romboedrică, iar celula ei nu mai este prisma rombică *, ci este un romboedru, așa cum se vede din figura 127.

În felul acesta, rețeaua romboedrică poate fi interpretată și ca un mod hemiedric al rețelei hexagonale, iar clasele romboedrice pot fi considerate ca hemiedrii ale claselor hexagonale respective.

Dacă însă se face abstracție de punctele identice din interiorul paralelipipedului elementar, sau dacă se iau în considerare numai nodurile planelor orizontale luate din trei în trei, adică numai planele situate la 1/3 sau numai planele de la 2/3 din înălțimea prismei, se obține rețeaua hexagonală cu simetria holoedrică. Îndată ce se consideră toate cele trei feluri de plane reticulare orizontale la un loc, atunci dispoziția punctelor identice nu mai satisface simetria senară, ci are numai o simetrie ternară. Se mai poate închipui această rețea ternară constituită din trei rețele senare întrepătrunse. Această întrepătrundere aduce cu sine scăderea simetriei.

Exemplul de mai sus explică meriedria unui cristal prin simetria scăzută a motivului cristalin, datorită modului de îmbinare a rețelelor întrepătrunse, corespunzătoare punctelor identice din interiorul celulei, altele decît acelea ce constituie rețelele lui Bravais.

Pentru a aduce la suprapunere aceste puncte identice, nu mai sînt suficiente operațiile și elementele de simetrie cunoscute la poliedrele cristaline, ci este nevoie de noi elemente și operații de simetrie proprii motivului cristalin, adică structurii reticulare.

1. Elementele de simetrie ale structurii reticulare

Structura reticulară a cristalelor, afară de elementele și operațiile de simetrie proprii ei, și care se vor vedea îndată, posedă aceleași elemente și operații de simetrie ca și forma poliedrică a cristalelor, cu deosebirea că unui element de simetrie al formei geometrice îi corespunde, în rețea, o serie paralelă de aceleași elemente de simetrie. Așa, de exemplu, la un plan reticular cu ochiurile pătrate, prin fiecare nod sau punct analog și prin centrul fiecărui ochi trece o axă cuaternară perpendiculară pe rețea, în jurul căreia, dacă se rotește rețeaua, ea se suprapune cu sine însăși la fiecare rotire de 90°. De asemenea, laturile și diagonalele ochiului, precum și paralelele duse la laturi prin centrul ochiului și perpendicularele ridicate pe mijlocul laturilor sînt axe binare în rețea. Este lesne de înțeles că există o infinitate de axe A^4, respectiv A^2, paralele între ele.

Tot astfel, unui plan de simetrie perpendicular pe același plan reticular, pe care-l intersectează după laturile sau după diagonala ochiului pătrat sau

* De data aceasta triplu primitivă, avînd opt optimi de nod în colțuri și două noduri interioare.

la jumătatea distanței între laturile paralele, îi corespunde o infinitate de plane de simetrie paralele.

Același lucru se poate spune despre toate elementele de simetrie ale formei poliedrice. Ele apar la rețele în serii paralele infinite și sînt de același ordin ca și la poliedrele cristaline. Pentru simbolizarea lor se întrebuințează următoarele notații:

Elemente de simetrie		Simbol	
		Internațional	Șubnikov
Axe simple	A^2	2	2
	A^3	3	3
	A^4	4	4
	A^6	6	6
Plan	P	m	m
Centru	$C(A_2^1 = A_z^1)$	$\bar{1}$	$\bar{2}$
Giroide resp. axe de inversiune	$A^2 = A_z^4$	$\bar{4}$	$\bar{4}$
	$A_6^3 = A_i^3$	$\bar{3}$	$\bar{6}$
	$(A^3P) = A_z^6$	$\bar{6}$	$3:m$

Afară de elementele de simetrie ale formei cristalografice și de operațiile de simetrie pe care acestea le comportă, structura reticulară mai posedă și alte elemente și operații de simetrie proprii motivului cristalin: translația, planele de simetrie cu alunecare și axele helicoidale.

Translația. O operație simplă de simetrie, proprie rețelelor, este deplasarea paralelă sau translația. Prin deplasarea unui șir reticular, a unei rețele plane sau a unei rețele tridimensionale, paralel cu ele însele, într-o direcție bine determinată și pe o distanță anumită, egală cu o perioadă sau cu un multiplu al ei, șirul, planul sau rețeaua vin în poziții identice cu prima, adică se suprapun. Dacă distanța pe care se face translația nu este un multiplu întreg al perioadei, atunci rețeaua nu se mai suprapune cu sine însăși.

Supunînd un punct la trei translații egale cu cele trei perioade, corespunzătoare celor trei șiruri reticulare ale unei rețele tridimensionale, se obține paralelipipedul generator al acestei rețele. De aceea, celula se mai numește și „grup de translație". Dacă a, b și c sînt cele trei perioade, sau cei trei parametri conjugați ai unei rețele tridimensionale și dacă se înseamnă cu h, k și l toate numerele întregi posibile, pozitive sau negative, atunci vectorul $\tau = ha + kb + lc$ reprezintă toate translațiile simple posibile la o rețea. Cu ajutorul acestor translații se poate construi din celula $a\,b\,c$ toată rețeaua.

S-a văzut că există 14 grupe de translație, numite și rețelele lui Bravais. Șapte din acestea sînt centrate și se obțin prin translații egale cu jumătate din perioada direcției respective din rețeaua simplă.

Scanned with OKEN Scanner

Cu ajutorul operației de translație singură nu se pot explica simetriile meriedrice. Combinînd însă operația de translație cu operația de reflexie, respectiv cu cea de rotație, există posibilitatea de a așeza în interiorul motivului cristalin o serie de puncte identice ce pot fi aduse la superpoziție prin aceste operații de simetrie combinate, care dau naștere la noi elemente de simetrie: planele de simetrie cu alunecare, respectiv axele elicoidale.

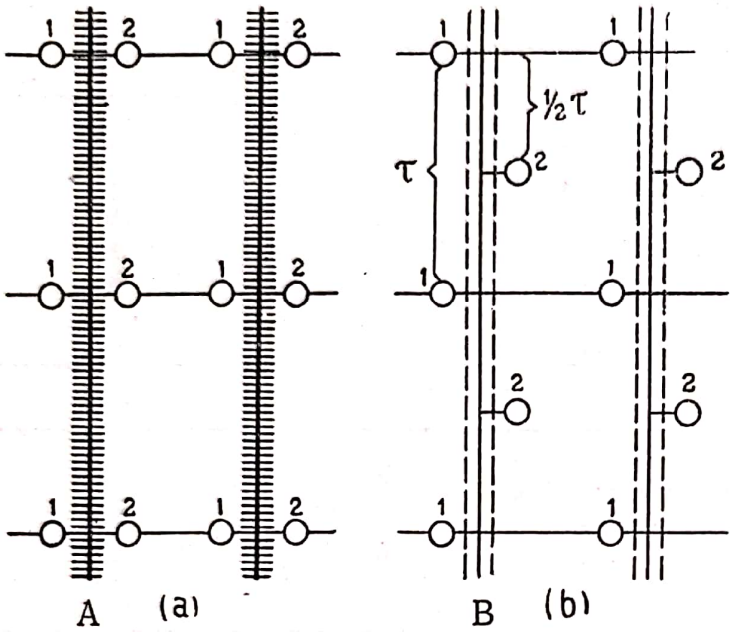


Fig. 128. Plane de simetrie ale structurii reticulare: *a* — plan simplu; *b* — plan cu alunecare.

Plane de simetrie cu alunecare. Spre deosebire de planele de simetrie simple, suprapunerea punctelor identice în raport cu un plan de simetrie cu alunecare se face prin combinarea operației de reflexie cu o mișcare de translație, a cărei componentă este egală cu jumătatea perioadei șirului reticular din direcția alunecării.

Astfel, în figura 128, *a*, planul *A* este un plan de simetrie simplu: punctele *1* corespund cu punctele *2* direct, prin reflexie. În figura 128, *b* planul *B* este un plan de simetrie cu alunecare: punctele *1* corespund cu punctele *2* numai după ce acestea au fost deplasate, după reflexie, cu $\frac{1}{2}\tau$.

Translația poate fi efectuată în direcția axei cristalografice *a* [100] cu $a_0/2$, în direcția axei *b* [010] cu $b_0/2$, în direcția axei *c* [001] cu $c_0/2$*. Aceste plane cu alunecare se notează respectiv cu simbolurile *a*, *b* și *c* și pot fi paralele, respectiv:

a cu un plan (010) sau (001);
b cu un plan (100) sau (001);
c cu un plan (100) sau (010).

Dacă translația se efectuează în direcția diagonalelor fețelor de paralelipipede elementare cu $a_0/2 + b_0/2$ într-un plan paralel cu (001), sau $b_0/2 + c_0/2$, dacă planul este paralel cu (100), sau $a_0/2 + c_0/2$ planul fiind paralel cu (010), se obțin puncte simetrice în mijlocul fețelor, iar prin deplasările $a_0/2 + b_0/2 + c_0/2$ se obțin puncte identice în centrul celulelor pătratice și cubice. Aceste plane cu alunecare diagonale se notează cu litera *n*.

Se mai pot face translații de 1/4 din diagonalele fețelor: $a_0/4 \pm b_0/4$ sau $b_0/4 \pm c_0/4$ sau $a_0/4 \pm c_0/4$ sau cu 1/4 din diagonala spațială

* Cu a_0, b_0, c_0 se notează valoarea absolută a celor trei parametri ai celulei.

a celulelor pătratice și cubice $a_0/4 \pm b_0/4 \pm c_0/4$. Astfel de plane cu alunecare se notează cu litera *d*.

Un exemplu simplu îl oferă structura clorurii de sodiu. Fețele de cub (001) ale celulei acestui cristal sînt formate din șiruri reticulare paralele de atomi de clor și de sodiu ce alternează ca în figura 129. Se remarcă existența planelor de simetrie *m* de-a lungul șirurilor reticulare și a planelor *a*, respectiv *b* între șirurile de atomi în direcțiile axelor *X*, respectiv *Y* ale structurii.

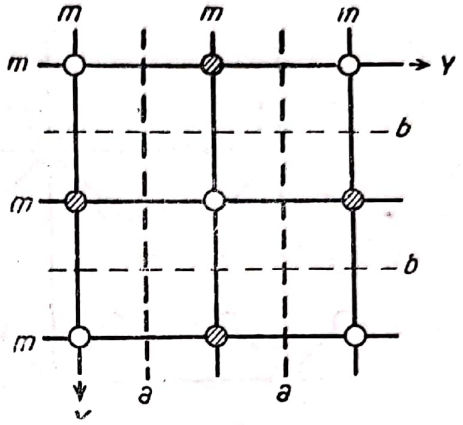


Fig. 129. Plane de simetrie simple (*m*) și cu alunecare (*a* și *b*) pe fața (001) a paralelipipedului elementar de clorură de sodiu.

Plane de simetrie cu alunecare *n* se observă la structurile cu fețele centrate (*F*), respectiv cu interiorul centrat (*I*), cum este cazul structurii cuprului, respectiv a wolframului, iar plane de alunecare *d* se remarcă în structura diamantului.

Planele de simetrie cu alunecare nu pot fi deosebite de planele de simetrie simple cu mijloacele obișnuite de observație. Astfel că toate aranjamentele spațiale, în care intervin plane de simetrie cu alunecare singure sau combinate cu planele de simetrie simple, se grupează, din punctul de vedere al simetriei externe, la clasele cristalografice cu plane de simetrie simple corespunzătoare.

Axe elicoidale. O axă elicoidală comportă, pe lîngă operația de rotire în jurul unei axe simple, și o operație de translație în direcția acestei axe, pe o anumită distanță, ce se numește „componenta elicoidală" sau „componenta de translație". Mărimea acestei componente nu poate fi decît $\frac{1}{n}$ sau un multiplu de $\frac{1}{n}$ din perioada șirului reticular corespunzător axei de rotație, *n* fiind ordinul axei.

Fie, de exemplu, o rețea plană cu ochiurile pătrate. Această rețea este perpendiculară pe o serie paralelă de axe cuaternare. Dacă se consideră o axă cuaternară ce trece printr-un nod, de exemplu B_1, și presupunem că într-o celulă vecină acestei axe s-ar afla un punct b_1, atunci pentru ca această axă să fie o axă cuaternară, va trebui ca în jurul ei să fie patru astfel de puncte care să se suprapună prin rotiri succesive de 90°. La fel, în jurul tuturor axelor cuaternare ce trec prin noduri. Aceste puncte împreună cu nodurile primei rețele sînt situate în același plan reticular. Axa cuaternară este deci o axă simplă de rotație (fig. 130).

În cazul axei elicoidale cele patru puncte de mai sus nu mai sînt însă în același plan reticular, ci fac parte din patru plane reticulare succesive situate la o distanță egală între ele și egală cu a patra parte din parametrul șirului reticular din direcția axei (fig. 131). Pentru a aduce punctul b_1 peste analogele sale b_2, b_3 și b_4 trebuie să se imprime rețelei, o dată cu o rotație de 90° în jurul axei, și o translație în direcția axei egală cu $\frac{1}{n}$, în cazul

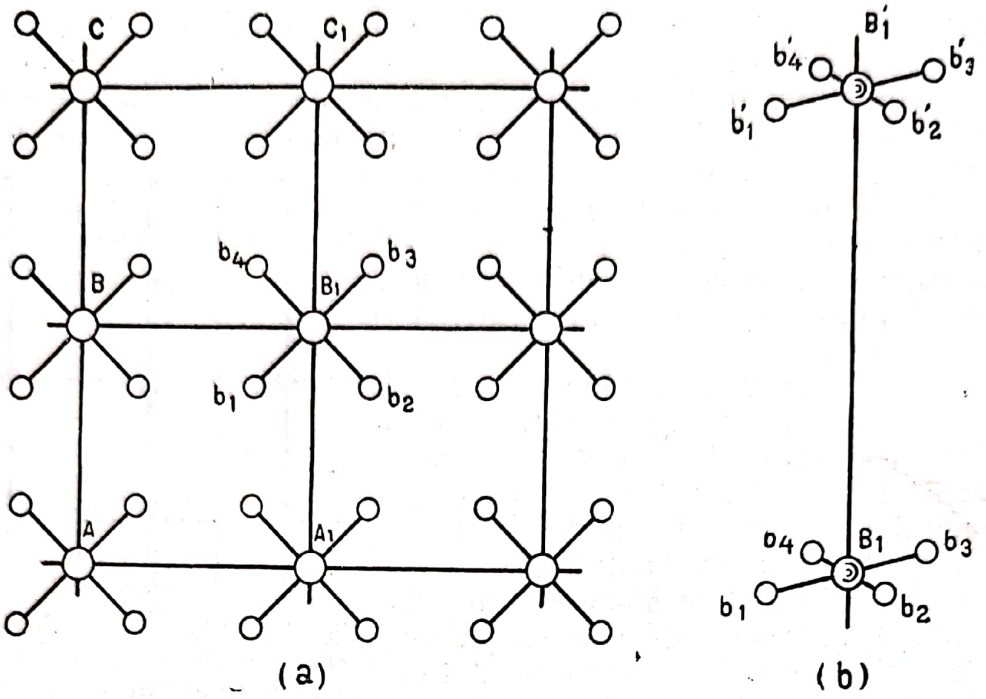


Fig. 130. Axe de simetrie ale structurii reticulare. Axă cuaternară simplă: *a* — proiecție ortogonală; *b* — proiecție laterală.

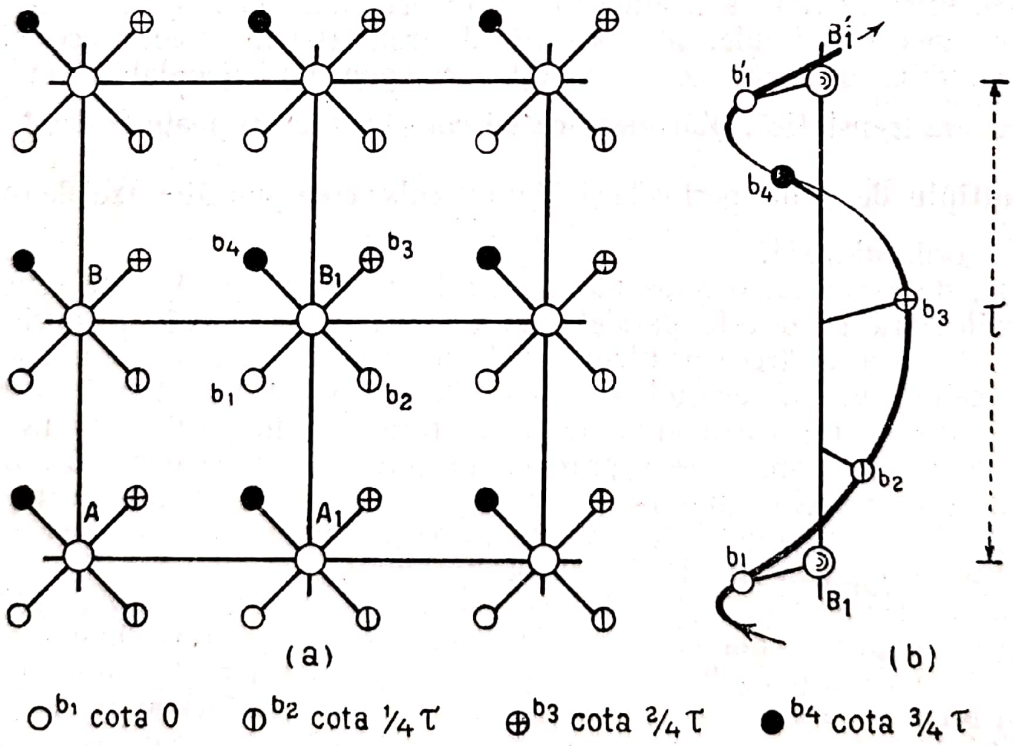


Fig. 131. Axe de simetrie ale structurii reticulare. Axa cuaternară elicoidală: *a* — proiecție ortogonală; *b* — proiecție laterală.

de față $\frac{1}{4}$, din perioada τ. În felul acesta, punctul b_1 descrie o linie elicoidală, care poate fi stîngă sau dreaptă, după sensul în care a fost rotită axa. După patru rotiri de 90°, punctul b_1 s-a deplasat pe o distanță τ (perioada întreagă) și a revenit într-o poziție b'_1 căreia îi corespunde un plan reticular la fel construit ca și planul reticular ce conține pe b_1. Rețeaua a revenit în poziția sa inițială.

Axele elicoidale, numite și elicogire, sînt de același ordin și comportă aceleași unghiuri de rotație ca și axele de simetrie simple.

Ele sînt de mai multe feluri, după cum sensul rotației este stîng (levogire) sau drept (dextrogire) (fig. 132) și după mărimea componentei elicoidale, care poate fi $\frac{1}{n}\tau$, $\frac{2}{n}\tau \ldots \frac{n-1}{n}\tau$, n putînd fi 2, 3, 4 și 6. O axă elicoidală cu componenta $\frac{n}{n}\tau$ se reduce la o axă simplă de ordinul n. Avem deci n — 1 axe elicoidale corespunzătoare fiecărei axe simple de ordinul n. Dacă se consideră la un loc axele simple cu axele elicoidale, atunci rezultă că structura reticulară comportă n feluri de axe de același ordin, n fiind ordinul axelor, deosebite între ele numai prin mărimea componentei de translație.

Axele elicoidale se notează cu cifra corespunzătoare ordinului axei și un indice

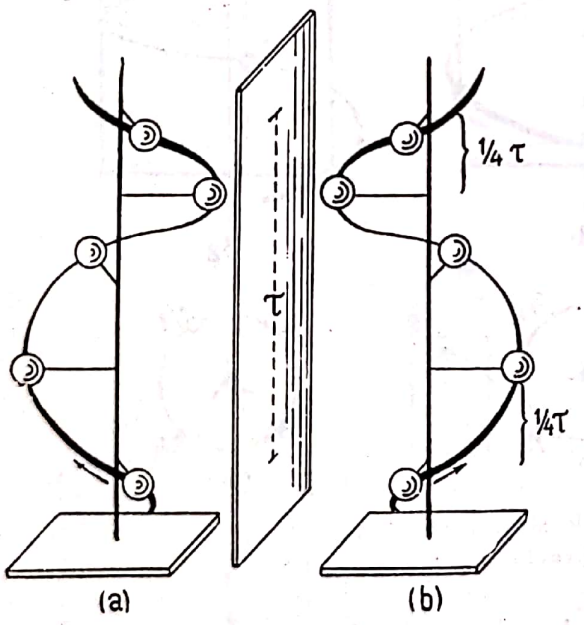


Fig. 132. Axe elicoidale cuaternare (vedere laterală):
a — stîngă; *b* — dreaptă.

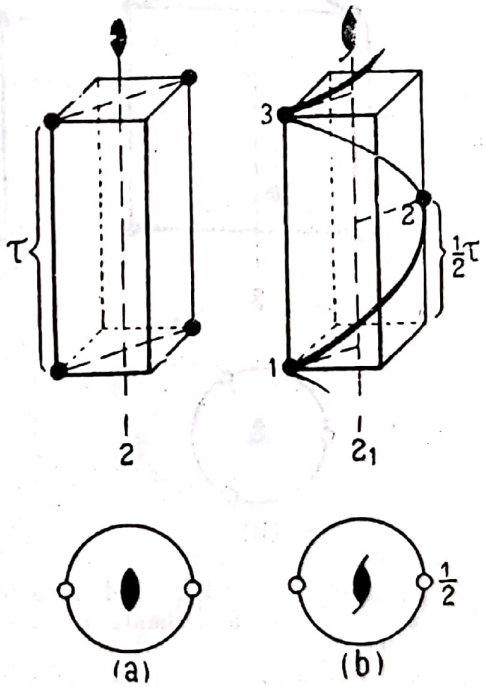


Fig. 133. Axe binare ale structurii reticulare:
a — simplă; *b* — elicoidală.

numeric care, raportat la ordinul axei, dă componenta elicoidală a axei. De exemplu, 3_1 reprezintă trielicogira cu componenta elicoidală 1/3 τ.

În privința sensului rotației este de remarcat că elicogira binară este în același timp și dreaptă și stîngă, cum se vede din figura 133, punctul

simetric 2 putîndu-se deduce printr-o translaţie 1/2 τ de-a lungul axei şi o rotire de 180° şi într-un sens şi într-altul.

La celelalte axe elicoidale, axele dextrogire şi levogire se corespund două cîte două. Aşa, de exemplu, în cazul axei 3_1, pentru a aduce o particulă într-o poziţie simetric echivalentă, se combină operaţia de translaţie de 1/3 τ de-a lungul axei cu o rotire simultană de 120° în sensul acelor de ceasornic (dextrogir); rotind în acelaşi sens, în jurul unei axe 3_2, este necesară o deplasare de 2/3 τ de-a lungul acestei axe pentru a aduce o particulă într-o poziţie simetrică, dar dacă rotirea se face în sens invers acelor de ceasornic, adică la stînga (levogir), atunci este necesară deplasarea particulei numai cu 1/3 τ pentru a o suprapune peste o altă particulă identică (fig. 134). La fel se corespund perechile de axe 4_1 şi 4_3, 6_1 şi 6_5, 6_2 şi 6_4 dacă se dă o mişcare elicoidală unei particule spre dreapta, respectiv spre stînga cu aceeaşi componentă de translaţie, 1/4 τ, respectiv 1/6 sau 2/6 τ (fig. 135 şi 136).

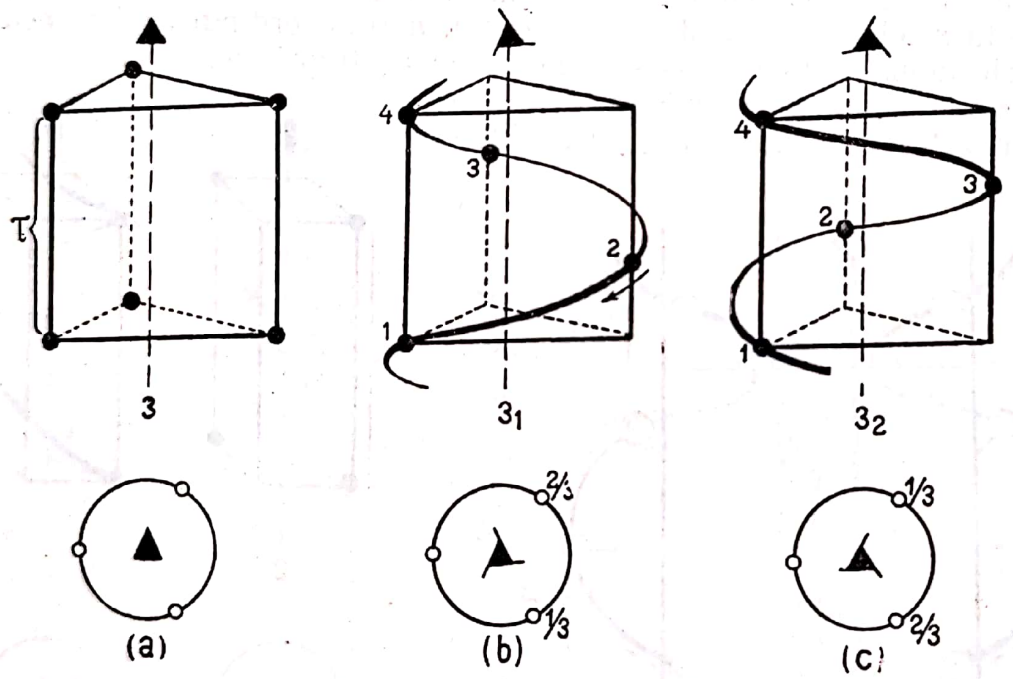


Fig. 134. Axe ternare ale structurii reticulare:
a — simplă; *b* — elicoidală dreaptă; *c* — elicoidală stîngă.

Axa 4_2 este în acelaşi timp o axă binară neutră, iar axa 6_3 o axă ternară neutră. Exemple de axe elicoidale: la sarea gemă (NaCl) se remarcă tetraelicogire neutre (4_2), la diamant, tetraelicogire drepte şi stîngi (4_1 şi 4_3).

În tabela 5 sînt redate simbolurile grafice, notaţiile şi componentele de translaţie liniare, respectiv elicoidale, ale planelor de simetrie cu alunecare, respectiv ale axelor elicoidale, precum şi sensul de rotaţie al acestora din urmă. În structurile cristaline aceste elemente de simetrie pot avea poziţii verticale, orizontale şi oblice.

Scanned with OKEN Scanner

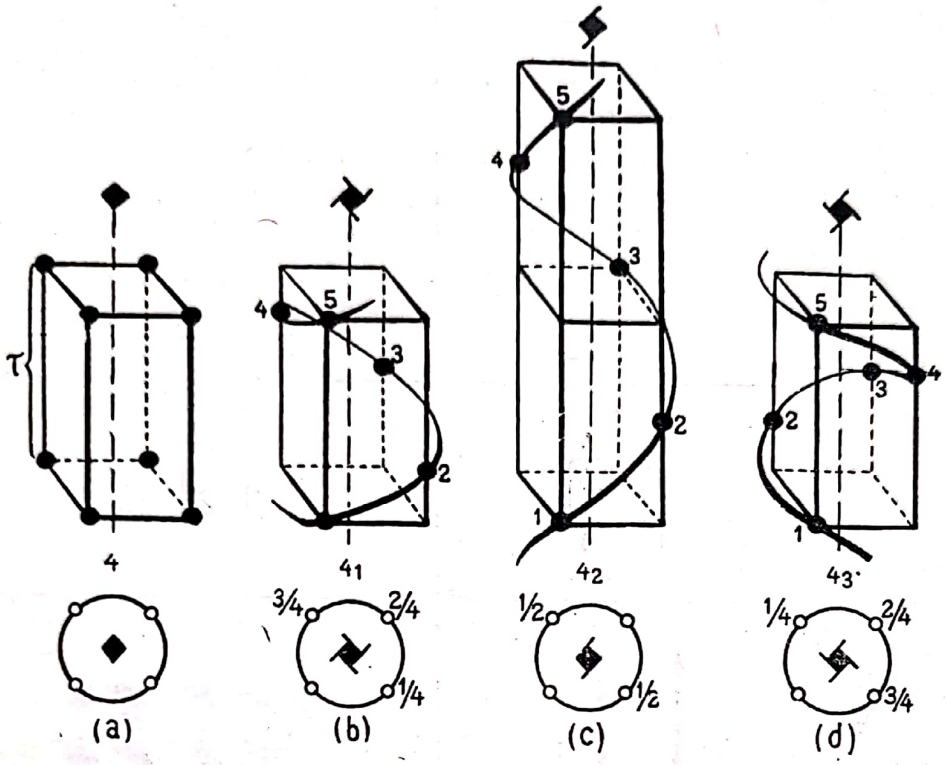


Fig. 135. Axe cuaternare ale structurii reticulare:
a — simplă; *b* — elicoidală dreaptă; *c* — elicoidală stîngă; *d* — neutră.

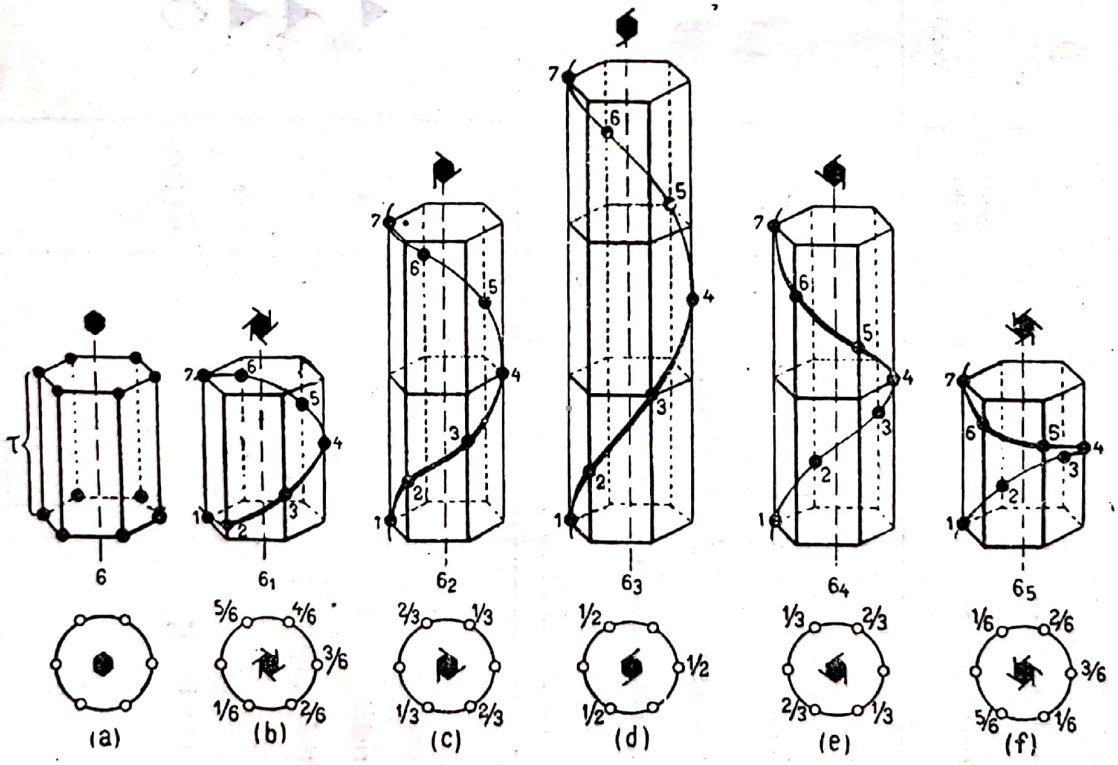


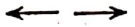
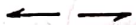
Fig. 136. Axe senare ale structurii reticulare:
a — simplă; *b*, *c* — elicoidală dreaptă; *d* — neutră; *e*, *f* — elicoidală stîngă.

Scanned with OKEN Scanner

Elementele de simetrie ale motivului cristalin

Tabela 5

1) *Axe de simetrie*

Denumirea axelor	Sensul mișcării elicoidale	Simbolul* numeric	Simbolul grafic: Verticale	Simbolul grafic: Orizontale	Simbolul grafic: Oblice	Componenta elicoidală în sensul acelor de ceasornic
Digiră	indiferent	2				{ 1/2 c_o (vertical) și 1/2 a_o sau 1/2 b_o (orizontal)
Dielicogiră		2_1				
Digiroidă (= centru)		$\overline{1}$ $(\overline{2})$				
Trigiră	drept	3				
Trielicogiră		3_1				1/3 c_o
	stîng	3_2				2/3 c_o
Trigiroidă A_z^6		$\overline{6}$ $(3:m)$				

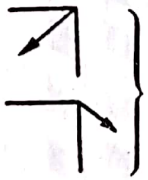
Tetragiră		4			
Tetraelicogiră	drept	4_1			1/4 c_o
	indiferent; digiră	4_2			2/4 c_o
	stîng	4_3			3/4 c_o
Tetragiroidă A_4^3		$\bar{4}$			
Hexagiră		6			
	drept	6_1			1/6 c_o
Hexaelicogiră	drept	6_2			2/6 c_o
	indiferent; trigiră	6_3			3/6 c_o
	stîng	6_4			4/6 c_o
	stîng	6_5			5/6 c_o
Hexagiroidă A_6^3		$\bar{3}$ ($\bar{6}$)			

* Simbolul numeric internațional, iar în paranteză simbolul Șubnikov.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 5 (continuare)

2) *Plane de simetrie*

Denumirea planelor	Simbolul literal	Simbolul grafic			Componenta de translație
		Verticale	orizontale	oblice	
Plane de simetrie normale	*m*				
Plane de simetrie cu alunecare	*a*				$a_o/2$ în direcția axei *a* [100]
	b				$b_o/2$ în direcția axei *b* [100]
	c	.....			$c_o/2$ în direcția axei *c* [001]
	n				$a_o/2 + b_o/2$ sau $b_o/2 + c_o/2$ sau $a_o/2 + c_o/2$ și $a_o/2 + b_o/2 + c_o/2$ numai la cristalele tetragonale și cubice
	d				$a_o/4 \pm b_o/4$ sau $b_o/4 \pm c_o/4$ sau $a_o/4 \pm c_o/4$ și $a_o/4 \pm b_o/4 \pm c_o/4$ numai la cristalele tetragonale și cubice

Scanned with OKEN Scanner

Axele de rotaţie simple şi axele elicoidale de acelaşi ordin nu se deosebesc decît prin translaţiile egale cu o fracţiune de perioadă pe care acestea din urmă le comportă şi care sînt de ordinul de mărime 10^{-8} cm. Cu ochiul liber cu microscopul, adică din punctul de vedere al formei poliedrice, aceste distanţe extrem de mici nu pot fi observate, astfel că în simetria externă nu se poate face nici o deosebire între aceste axe. În consecinţă, toate aranjamentele spaţiale de puncte identice, corespunzătoare axelor elicoidale de acelaşi ordin, aparţin de fapt clasei de simetrie caracterizată prin axa de rotaţie simplă corespunzătoare.

2. Grupele spaţiale

Elementele de simetrie simple şi complexe ale poliedrelor cristaline pot fi combinate cu elementele de simetrie ale motivului cristalin, în limitele legii lui Haüy constituind fascicule sau grupe de elemente de simetrie distribuite în spaţiu în mod regulat şi repetate în serii paralele, nelimitate ca număr.

Combinaţiile posibile ale tuturor acestor elemente de simetrie se fac în mod analog ca la poliedrele cristaline, asociind între ele operaţii caracteristice, care determină apariţia implicită a altor operaţii de simetrie.

Deducerea matematică a combinaţiilor de elemente de simetrie compatibile cu structura reticulară a fost făcută mai întîi de E.S. Feodorov, apoi de A. Schoenflies şi de Barlow, lucrînd independent, şi poartă numele de *teoria structurii cristaline* sau a *motivului*. S-au stabilit 230 de combinaţii posibile de elemente de simetrie cristalografică, numite *grupe spaţiale*, care se repartizează la cele 32 de clase cristalografice cunoscute la poliedrele cristaline. Numărul grupelor spaţiale într-o clasă de simetrie variază de la 1 pînă la maximum 28.

Un exemplu simplu de combinaţii posibile de elemente de simetrie ale structurii reticulare într-o clasă cristalografică este hemiedria monoclinică, caracterizată prin existenţa unui singur element de simetrie, planul de simetrie *m*. Acest plan se consideră orientat paralel cu faţa (010). În reţea acest plan poate fi înlocuit cu un plan de simetrie cu alunecare, pentru care se alege de obicei planul *c*.

În sistemul monoclinic existînd două reţele Bravais, avem de considerat două cazuri: cazul reţelei primitive *P* şi cazul reţelei cu bazele centrate *C*.

Putem deduce toate grupele spaţiale aferente clasei cristalografice *m* prin combinarea celor două grupe de translaţie *P* şi *C* cu diferitele plane de simetrie paralele cu (010).

Obţinem astfel:

1) Grupa spaţială *Pm*. Luînd în considerare celula monoclinică primitivă, proiectată în direcţia axei *Z* (fig. 137), laturile paralele cu (010) reprezintă urma planelor *m*. Un punct material (atom, ion) de coordonate x, y, z, va fi repetat prin planul *m* ce trece prin originea axelor de coordonate ($y = 0$) în echivalentul său x, $\bar{y}$, z. Combinînd planul *m* cu translaţia b_0 în direcţia perpendiculară pe (010), se obţine al doilea plan *m*, în care se repetă punc-

tele primului plan m. Rezultă implicit existența unor noi plane de simetrie, neechivalente cu primele, la jumătatea distanței dintre acestea.

Se observă că în grupa spațială Pm sînt posibile două poziții generale echivalente de puncte identice într-o celulă ($N = 2$) și o singură poziție specială cînd punctul material este situat într-un plan m ($N = 1$), fiind posibile două poziții speciale neechivalente, în cele două plane m diferite.

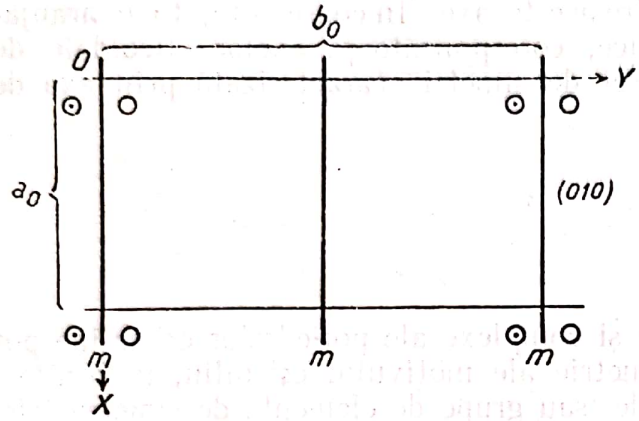


Fig. 137. Grupa spațială Pm; proiecție în direcția axei Z.

Pozițiile posibile de puncte:

binare x, y, z și $x, \bar{y}, z$

unice $x, 0, z$ și $x, \frac{1}{2}, z$.

2) Grupa spațială P_c (fig. 138, a, b). Înlocuim în celula monoclinică primitivă planele de simetrie simple prin plane de simetrie cu alunecare c. Echivalentul unui punct material, în poziție generală x, y, z se află în poziția $x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$, după oglindire și translație cu $c_0/_2$ în direcția axei Z (c). Există două serii de plane cu alunecare, la distanța $y = 1/2$ față de seria de plane $y = 0$, ca și în cazul precedent.

Pozițiile posibile de puncte echivalente sînt numai binare:

$$x, y, z \text{ și } x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}.$$

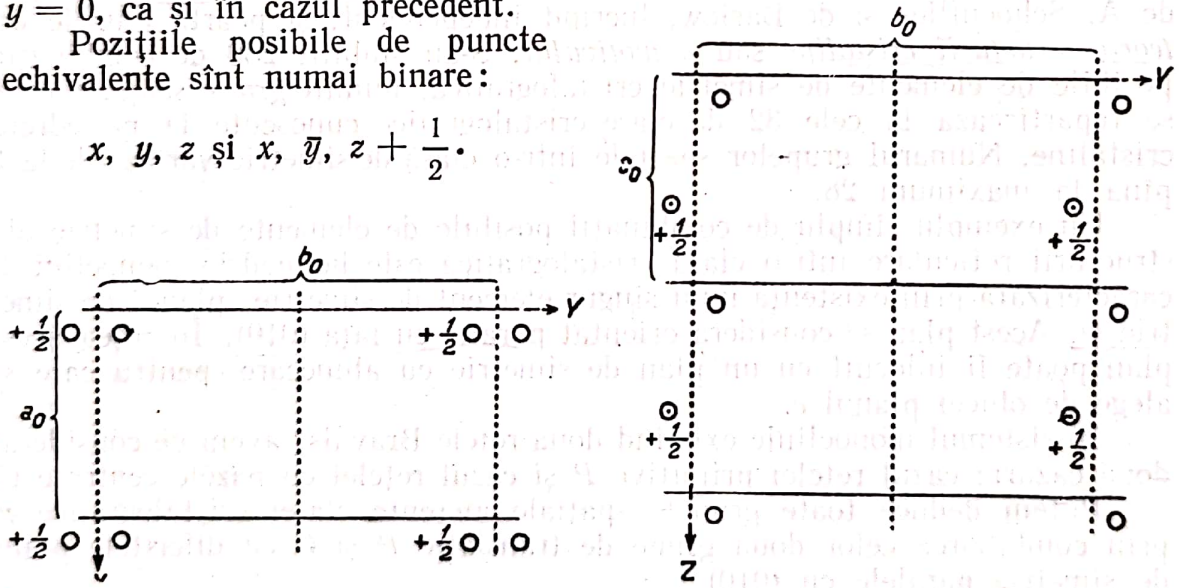


Fig. 138. Grupa spațială Pc:
a — proiecție în direcția axei Z; b — proiecție în direcția axei X.

3) Grupa spațială Cm. Se combină grupa de translație C cu un plan de simetrie m. În rețeaua Bravais C există două puncte identice în pozițiile:

$[[x, y, z]]$ și $\left[\left[x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z\right]\right]$, care prin oglindire pe planele m

se suprapun cu alte două puncte echivalente (fig. 139). Apare o nouă serie de plane m neidentice cu primele în poziția $y = \frac{1}{2}$, iar între planele m mai

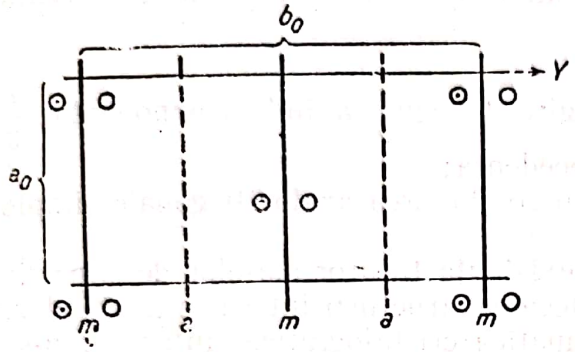


Fig. 139. Grupa spațială Cm; proiecție în direcția axei Z.

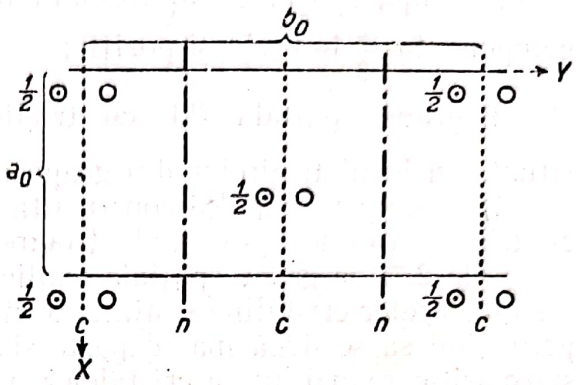


Fig. 140. Grupa spațială Cc; proiecție în direcția axei Z.

apar suplimentar planele de simetrie cu alunecare a în $y = 1/4$ și $y = 3/4$ cu componente $a_0/2$, rezultate din însăși așezarea punctelor identice. Sînt patru poziții generale echivalente de puncte identice ($N = 4$) într-o celulă și o poziție specială binară în planele m.

4) Grupa spațială Cc reprezintă o combinație între grupa de translație C și un plan de simetrie cu alunecare c, din care rezultă un al doilea plan de alunecare n în $y = 1/4$ și $y = 3/4$ cu componenta de translație $a_0 + c_0$ (fig. 140). Celula grupei Cc conține patru puncte în poziție generală ($N = 4$).

Un exemplu simplu de combinații posibile de axe de simetrie într-o clasă cristalografică îl oferă clasa primitivă a sistemului romboedric, caracterizată printr-un singur element de simetrie, axa ternară A^3 (3).

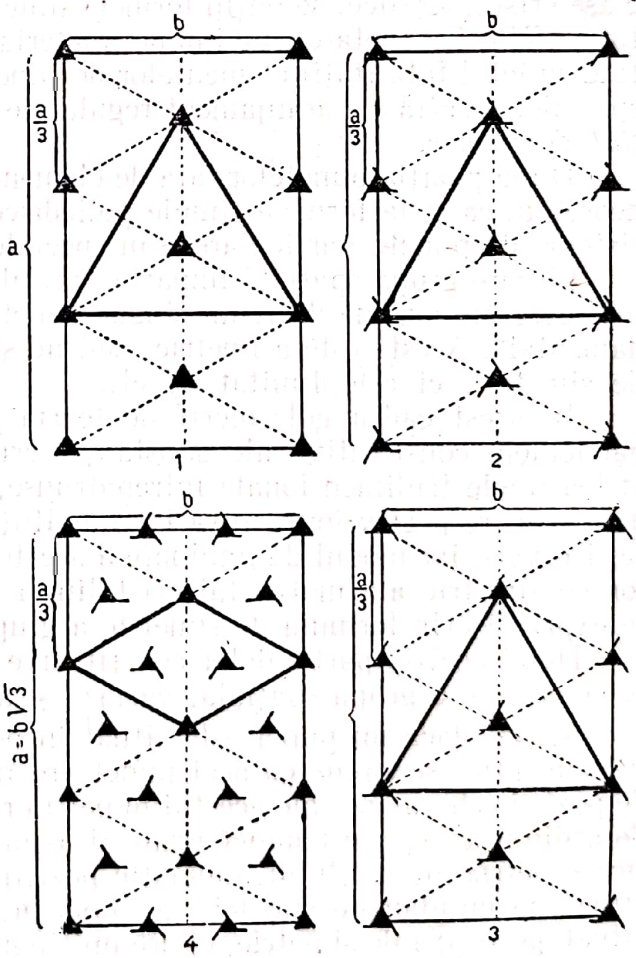


Fig. 141. Grupele spațiale ale clasei cristalografice A^3.

În această clasă sînt posibile patru grupe spaţiale (fig. 141):

1) grupa spaţială $P3$ formată numai din axe trigonale simple paralele cu axa cristalografică Z;

2) grupa spaţială $P3_1$ formată numai din trielicogire dextrogire avînd componenta $\frac{c}{3}$ în aceleaşi poziţii;

3) grupa spaţială $P3_2$ cu trielicogire levogire avînd componenta $\frac{c}{3}$ situată în locul trigirelor din grupa precedentă;

4) grupa spaţială $R3$ constituită din combinarea axelor trigonale simple cu trielicogire, levogire şi dextrogire.

Cele 230 de grupe spaţiale explică existenţa tuturor claselor de simetrie ale poliedrelor cristaline şi ajută la înţelegerea structurii interne a cristalelor, permiţînd să se ducă mai departe sistematica cristalografică, întocmindu-se şi o clasificare mai fină a cristalelor. Ceea ce este clasa cristalografică pentru poliedrele cristaline este grupa spaţială pentru structura reticulară.

Într-adevăr, aşa după cum prin repetarea sistematică a unei feţe (un punct în proiecţia stereografică) în raport cu toate elementele de simetrie ale unei clase cristalografice, se obţin formele simple de cristale posibile în acea clasă, tot astfel prin repetarea unui punct material (atom, ion) în spaţiu, în conformitate cu felul totalităţii elementelor de simetrie cuprinse în formula unei grupe spaţiale, rezultă un aranjament regulat de puncte în spaţiu, numit *sistem spaţial de puncte*.

După poziţia punctelor faţă de elementele de simetrie ale grupei spaţiale, deosebim ca şi la formele simple poliedrice, sisteme de puncte generale şi sisteme de puncte particulare (sau speciale).

Fiecare grupă spaţială împarte spaţiul periodic în celule alăturate. O celulă care nu conţine decît un singur punct identic se numeşte „domeniu fundamental". Acesta este asimetric, nefiind străbătut de nici un fel de elemente de simetrie, ci este limitat de ele.

În acest cadru gol, oferit de teoria structurii motivului, se pot aşeza particulele constitutive ale substanţei cristalizate, distribuite în spaţiu în atîtea reţele tridimensionale întrepătrunse, paralele şi congruente, cîte feluri de atomi, respectiv ioni, intră în constituţia substanţei. Acestea sînt reţelele lui Bravais, iar modul de îmbinare a acestor reţele este dat de felul elementelor de simetrie ale motivului cristalin şi de aşezarea lor în spaţiu, ceea ce se exprimă prin formula de simetrie a grupei spaţiale respective.

După poziţia particulelor constitutive în raport cu elementele de simetrie ce constituie o grupă spaţială, variază şi aranjamentele de puncte în spaţiu.

Astfel, dacă un punct este situat în poziţia generală, adică în domeniul fundamental, se spune că acel punct are trei grade de libertate; numărul N de poziţii echivalente ale acestui punct în raport cu o axă de simetrie depinde de ordinul axei; acest punct poate fi asimetric fără ca prin aceasta să modifice simetria ansamblului. Celelalte poziţii sînt particulare. Astfel: un punct situat pe un plan de simetrie are două grade de libertate; dacă punctul este situat pe o axă de simetrie, el are un singur grad de libertate, numărul punctelor identice din celulă s-a redus la jumătate, o treime, o pătrime sau o şesime, după ordinul axei. Simetria punctului este însă ridicată. Într-un centru de

simetrie, gradul de libertate este zero, iar simetria punctului este cea mai ridicată.

La toate aceste poziţii corespund noi posibilităţi de grupări regulate de puncte în spaţiu, noi *complexe reticulare*. Se pot calcula matematic toate poziţiile posibile de puncte în raport cu cele 230 de grupări spaţiale de elemente de simetrie şi după gradul de libertate. Sînt în total 766 de astfel de complexe determinate prin coordonatele x, y, z ale punctelor ce le constituie şi prin simetria proprie a acestora. În felul acesta s-a reuşit să se desăvîrşească sistematica cristalografică fină.

Prin analiză chimică se obţine felul şi numărul atomilor (respectiv ionilor) ce constituie molecula chimică, iar prin analiza cristalelor cu ajutorul radiaţiilor X se află numărul atomilor ce formează celula şi se determină în acelaşi timp componenta de translaţie caracteristică axelor elicoidale, respectiv planelor de simetrie cu alunecare, ale structurii. Uneori se poate determina şi complexul reticular, adică poziţia punctelor faţă de elementele de simetrie. Grupa spaţială nu este totdeauna uşor de determinat. Cunoscînd însă clasa cristalografică, se poate determina grupa spaţială cu ajutorul complexului reticular caracteristic. Toate aceste date ne înlesnesc cunoaşterea cu precizie a structurii unui cristal şi a modului de aşezare a atomilor de acelaşi fel şi a atomilor diferiţi în reţea, adică simetria îmbinării reţelelor Bravais întrepătrunse.

Prin studii statistice s-a ajuns la concluzia că cele mai multe combinaţii anorganice cristalizează în grupele spaţiale cubice, hexagonale, romboedrice, pătratice şi rombice, iar cele organice preferă simetriile inferioare triclinice, monoclinice şi rombice.

Grupele spaţiale se notează în modul următor: în primul rînd se scrie simbolul reţelei Bravais corespunzătoare [P, C (B sau A), F sau I], apoi se notează elementele de simetrie caracteristice după Hermann-Mauguin sau Şubnikov, şi anume în ordinea: plane de simetrie simple, plane cu alunecare, axele de simetrie, axele elicoidale şi — numai dacă ele nu rezultă implicit — centrele de simetrie şi axele de inversiune, respectiv giroidele.

De exemplu: *Pmm* înseamnă o grupă spaţială din clasa planară a sistemului rombic, caracterizată prin reţeaua Bravais primitivă (P); *mm* înseamnă, două plane perpendiculare între ele, de unde rezultă o axă binară simplă la intersecţia lor, care nu se mai notează, rezultînd implicit din existenţa celor două plane perpendiculare.

D. Edificii cristaline complexe

1. Concreşteri regulate de cristale de acelaşi fel

În stabilirea legilor şi principiilor fundamentale ale materiei cristaline, s-a luat ca bază de studiu individul cristalin izolat. În natură însă cristalele se găsesc de obicei grupate mai multe la un loc, asociindu-se mai adesea cristale de acelaşi fel şi mai rar cristale de minerale diferite.

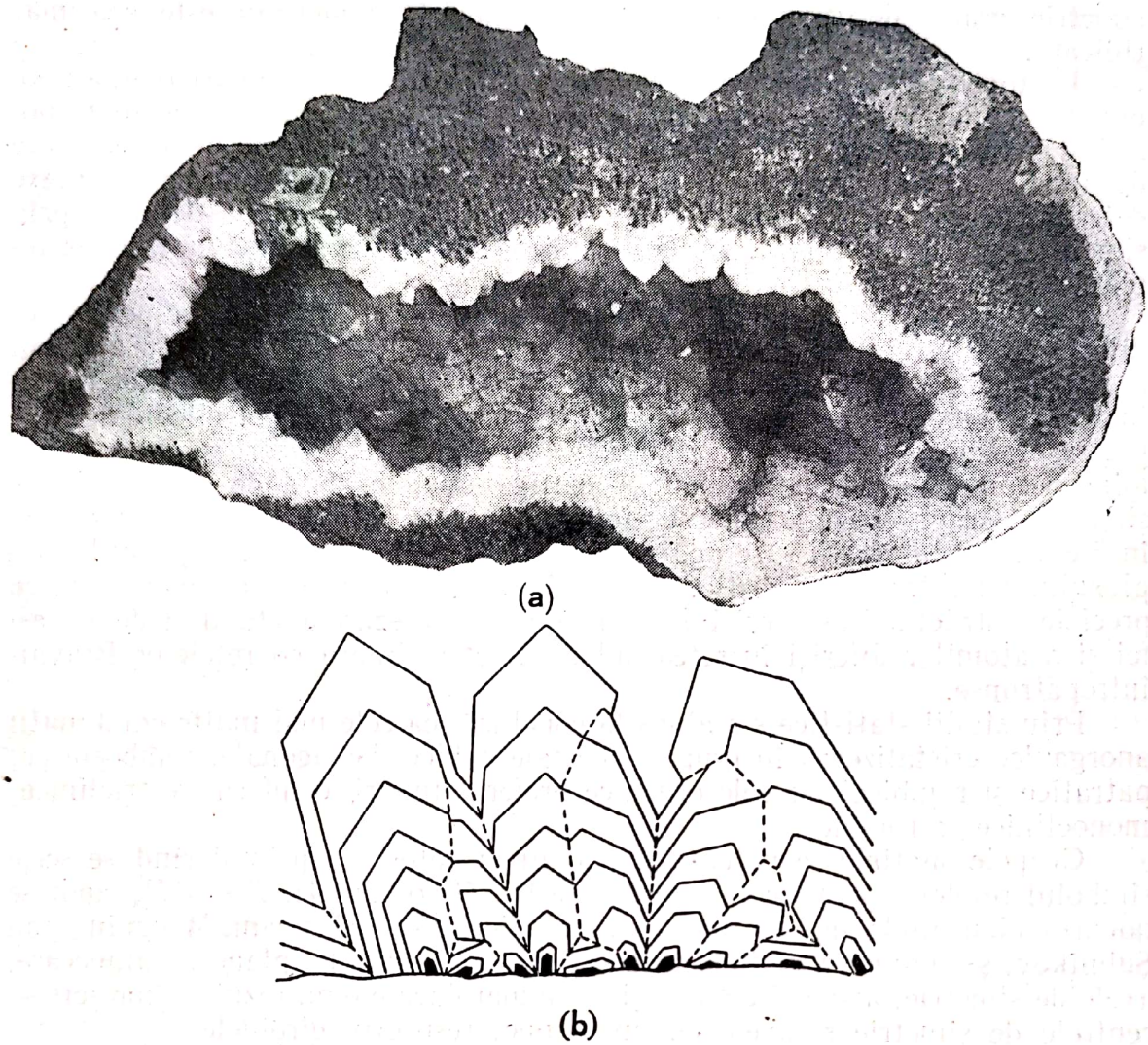


Fig. 142. Gruparea cristalelor în geode:
a — geodă de cuarț (Ocna-de-Fier, mina Terezia, regiunea Banat); *b* — explicarea creșterii unei geode de cuarț.

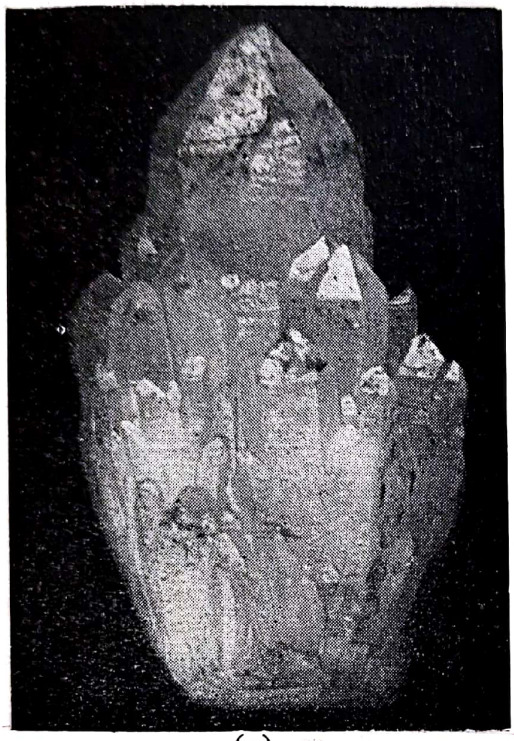
Lăsînd la o parte agregatele compacte de cristale, care constituie de fapt rocile și minereurile naturale, respectiv metalele, aliajele și pietrele artificiale, se vor trata aici numai grupările de cristale individualizate, care pot fi mai mult sau mai puțin ordonate sau chiar cu totul regulate.

Astfel poate fi menționată, în primul rînd, gruparea cristalelor în *geode* sau *druze* (fig. 142), cavități căptușite cu cristale bine formate crescute uneori ca o perie cu direcția de viteză de creștere maximă perpendiculară pe suprafața geodei. Dacă aceasta este concavă, agregatele cristaline au o dispoziție convergentă spre centrul cavității, dacă, din contra, o parte a golului este convexă, agregatele de cristale au o dispoziție radială divergentă.

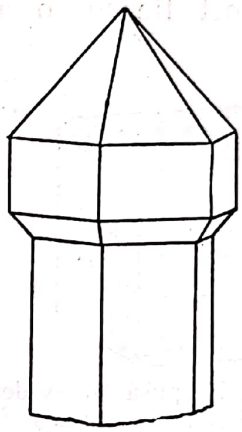
Multe minerale utile se întîlnesc astfel în geode, cum sînt: cuarțul, topazul, fluorina și altele.

Asocieri cu totul regulate de cristale de același fel sînt concrețiunile paralele și concrețiunile simetrice sau maclele.

Concreşterile paralele sînt formate din asocierea unor indivizi cristalini simpli şi complet dezvoltaţi. Alipirea lor se face după o faţă sau după o muchie în aşa fel, încît toate feţele şi muchiile unui individ sînt paralele cu feţele şi muchiile corespunzătoare ale celuilalt individ. Din această asociere paralelă rezultă o grupă de cristale din care se văd o sumedenie de vîrfuri şi muchii aşezate paralel (fig. 143, *a*). Asocierile paralele sînt foarte răspîndite şi iau adesea forme caracteristice. Uneori indivizii cristalini se dezvoltă mai bine în partea superioară, şi



(a)



(b)

Fig. 143. Concreşteri paralele:
a — cristale de cuarţ concrescute paralel; *b* — concreştere în formă de sceptru la cuarţ.

atunci concreşterea are forma de evantai. Dacă indivizii sînt concrescuţi după faţa bazală mai mulţi în şir, în direcţia axei principale, atunci se formează cristale arborescente, în formă de dendrite, ca, de exemplu, la aur, cupru, argentit, etc., sau în formă de sceptru, la cuarţ (fig. 143, *b*).

2. Macle

Concreşterile simetrice sau *maclele* sînt mult mai importante. Ele sînt adesea caracteristice pentru unele minerale, care apar de regulă maclate, pe cînd altele nu sînt niciodată maclate.

Indivizii cristalini maclaţi se pot de obicei recunoaşte foarte bine cu ochiul liber. Între ei se observă mai totdeauna unghiuri intrînde, care sînt cu totul excluse la indivizii izolaţi.

În unele cazuri, indivizii maclaţi sînt însă contopiţi în aşa fel încît dau aspectul unui singur cristal. Acest cristal de aspect unitar, dacă este privit mai cu atenţie, se trădează a fi o maclă, prin unghiurile intrînde, care mai pot fi observate, uneori, prin urma neregulată a suprafeţei de asociere sau prin aspectul neomogen al feţelor, unele feţe putînd fi mate şi altele lucioase, sau

unele feţe avînd striaţii şi punctuaţii care lipsesc altor feţe (fig. 144 şi 145). Există macle care nu pot fi descoperite decît prin mijloace optice, studiindu-le la microscopul polarizant, în secţiuni subţiri, unde se observă orientarea optică diferită a indivizilor maclaţi.

Simetria maclei. Macla este un complex cristalin format din doi sau mai mulţi indivizi şi are, de obicei, o simetrie mai ridicată decît a indivizilor izolaţi sau o simetrie ridicată însă diferită de a cristalelor izolate.

Indivizii cristalini care constituie o maclă sînt aşezaţi simetric unul faţă de altul în raport fie cu o axă

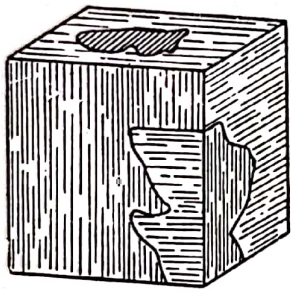


Fig. 144. Maclă pusă în evidenţă prin striaţii diferite pe aceeaşi faţă (pirită).

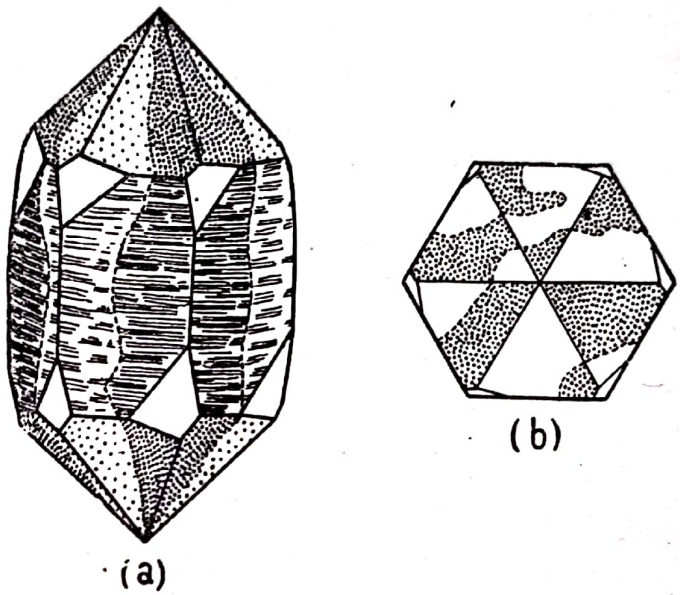


Fig. 145. Maclă pusă în evidenţă prin linii de sutură şi aspecte neomogene ale feţelor la cuarţ: *a* — maclă Dauphiné văzută lateral; *b* — *idem*, văzută de sus.

de simetrie, numită *axă de maclă*, fie cu un plan de simetrie, numit *plan de maclă* sau cu un centru de simetrie, *centru de maclă*. Acestea sînt elemente de simetrie proprii ale maclei şi se numesc *elemente de maclă*.

Axa de maclă poate fi o muchie a cristalului sau o direcţie normală pe o faţă cristalografică; în edificiul reticular ea corespunde unui şir reticular cu parametrii mici. Axa de maclă nu poate fi însă o axă de simetrie a cristalului (exceptînd axa ternară), căci altfel macla s-ar reduce la o simplă concreştere paralelă.

Planul de maclă este o faţă existentă sau posibilă a cristalului, dar nu poate fi un plan de simetrie al acestuia din acelaşi motiv. Planul de maclă este un plan reticular de densitate mare, deci are indici foarte simpli.

Afară de elementele de simetrie ale maclei, mai trebuie luat în considerare planul după care se face concreşterea sau alipirea indivizilor maclei care se numeşte *planul de asociere al maclei*. Aceasta poate fi o faţă a cristalului, poate fi chiar planul de maclă, dar poate fi uneori şi o suprafaţă cu totul neregulată, cînd cristalele sînt întrepătrunse (fig. 145).

Legile de maclă. O maclă este caracterizată dacă se cunoaşte poziţia indivizilor maclaţi unii faţă de alţii, adică elementele de simetrie ale maclei. Operaţia de simetrie cu ajutorul căreia pot fi aduşi indivizii cristalini aşezaţi simetric ca să se suprapună se reduce mai totdeauna la o rotaţie în jurul unei

Scanned with OKEN Scanner

axe fie că această axă este perpendiculară pe planul de maclă, fie că este conținută în el. Maclele obținute prin rotirea cu 180° a unui cristal în jurul unei axe de maclă au fost numite *macle prin hemitropie.*

Se cunosc trei feluri de macle prin hemitropie, corespunzătoare la trei legi de maclă: normale, paralele și complexe. Primele două legi sînt cele mai răspîndite.

1) La *hemitropiile normale*, unul din indivizii maclați este rotit cu 180° față de celălalt individ în jurul unei axe perpendiculare pe fața de asociere, care devine astfel un plan de simetrie pentru maclă. Maclele prin hemitropie normală se notează prin indicii feței de maclă, ceea ce este suficient, deoarece se subînțelege că axa de maclă este perpendiculară pe planul de asociere.

Hemitropiile normale sînt foarte răspîndite în natură. O maclă prin hemitropie normală, foarte comună, este macla gipsului, numită „coadă de rîndunică". Ea este formată din două cristale monoclinice, din care unul este rotit cu 180° față de celălalt în jurul unei axe perpendiculare pe fața (100). După maclare, fața (100) devine un plan de simetrie pentru maclă (fig. 146).

O altă hemitropie normală, foarte răspîndită, este macla albitului, a cărei față de asociere este pinacoidul (010).

2) La *hemitropiile paralele*, unul din indivizi este rotit cu 180° față de celălalt individ în jurul unei axe care este cuprinsă în planul de asociere. Axa de maclă este una din muchiile cuprinse în planul de maclă. Pentru a caracteriza o hemitropie paralelă, va trebui deci, pe lîngă planul de maclă, să se indice și axa. Așa, de exemplu, la feldspații monoclinici, sînt două macle prin hemitropie paralelă care au fața (010) ca plan de asociere, și anume:

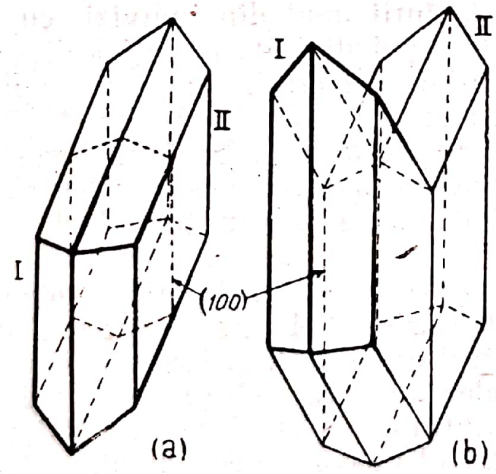


Fig. 146. Hemitropie normală după fața (100) la gips:
a — cristal nemaclat; *b* — cristal maclat.

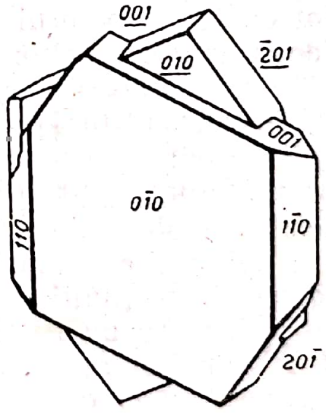


Fig. 147. Hemitropie paralelă: macla de Karlsbad a ortozei.

macla de Karlsbad *A*, a cărei axă de maclă este muchia [001] și macla de Ala *B*, a cărei axă este muchia [100]. Figura 147 reprezintă macla de Karlsbad a ortozei.

Planul de maclă poate fi însă variabil, deoarece numai axa este determinată ca fiind o muchie a cristalului, cuprinsă în planul de maclă. Acest plan poate

varia cu compoziţia chimică a mineralului, fiind o faţă posibilă dintr-o zonă. Aşa, de exemplu „legea periclinului", la feldspaţii plagioclazi, are ca axă de maclă muchia [010] dintre feţele (001) şi (100), iar planul de maclă este o faţă din zona (001)/(100), a cărei poziţie faţă de pinacoidul bazal (001) variază între + 37° la albit şi —17° la anortit, cum se vede în figura 148.

3) *Hemitropii complexe*. Există macle compuse dintr-o hemitropie normală şi o hemitropie paralelă, avînd însă acelaşi plan de maclă. Ele au fost numite de către Feodorov, hemitropii complexe. Astfel, dacă sînt doi indivizi, cu faţa (010) ca plan de asociere, atunci, pentru a obţine „poziţia de complex", se roteşte întîi unul din indivizi cu 180° în jurul unei axe perpendiculare pe (010), apoi din nou acelaşi individ se roteşte, tot cu 180°, în jurul unei muchii cristalografice cuprinse în planul de maclă (de exemplu, muchia [001], paralelă cu axa *Z*). Aceste două rotaţii succesive pot fi înlocuite printr-o singură rotaţie în jurul unei axe situate în planul de maclă (010) şi perpendiculară pe axa hemitropiei paralele (fig. 149). Un complex se notează prin această axă de maclă şi prin planul de asociere în modul următor: ⊥ [001]/(010).

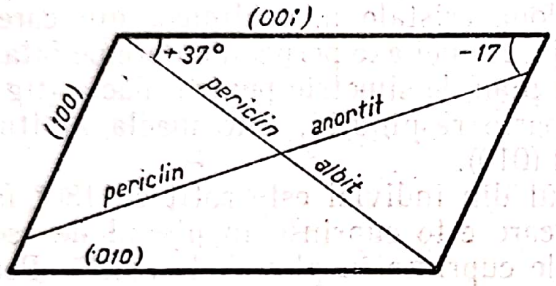


Fig. 148. Variaţia poziţiei planului de maclă după legea periclinului în seria feldspaţilor plagioclazi.

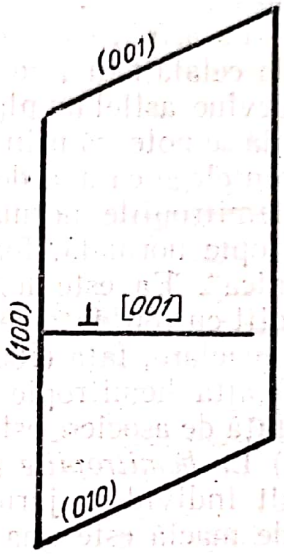


Fig. 149. Poziţia axei de maclă la hemitropia complexă albit-Karlsbad.

Maclele complexe sînt cunoscute numai în seria feldspaţiilor plagioclazi. Cea mai răspîndită este macla albit + Karlsbad *A* care se observă frecvent la microscop, în secţiunile subţiri de roci eruptive (fig. 150, *a*). Figura 150, *b* reprezintă schematic un astfel de complex, în care indivizii *1* şi *1'* şi indivizii *2* şi *2'* sînt maclaţi după legea albitului, *1'* cu *2'* şi *1* cu *2* după legea Karlsbad, iar *1* cu *2'*, respectiv *1'* cu *2* sînt în poziţia de complex. Astfel de macle se pot determina în mod precis numai cu ajutorul măsuţei Feodorov*.

Modul de dezvoltare a maclelor. Dacă se ţine seama de felul în care sînt concrescuţi indivizii maclaţi, se pot distinge *macle de alipire* sau juxtapoziţie şi *macle de întrepătrundere* sau de penetraţie. La primele, planul de asociere este o suprafaţă regulată, iar la celelalte, de multe ori, asocierea se face după o suprafaţă cu totul neregulată.

* Aparat ce permite studiul optic complex al cristalelor în secţiuni subţiri (v. p. 309)

La unele macle de alipire se observă adesea o repetare a indivizilor maclaţi. După felul de repetare, se deosebesc:

macle alternante, la care planele de asociere ale indivizilor maclaţi sînt ralele, adică corespund aceleiaşi feţe de maclare; prin repetare foarte deasă a perechilor de lamele de cristal maclate se formează:

macle polisintetice, ca, de exemplu, la albit (fig. 151);

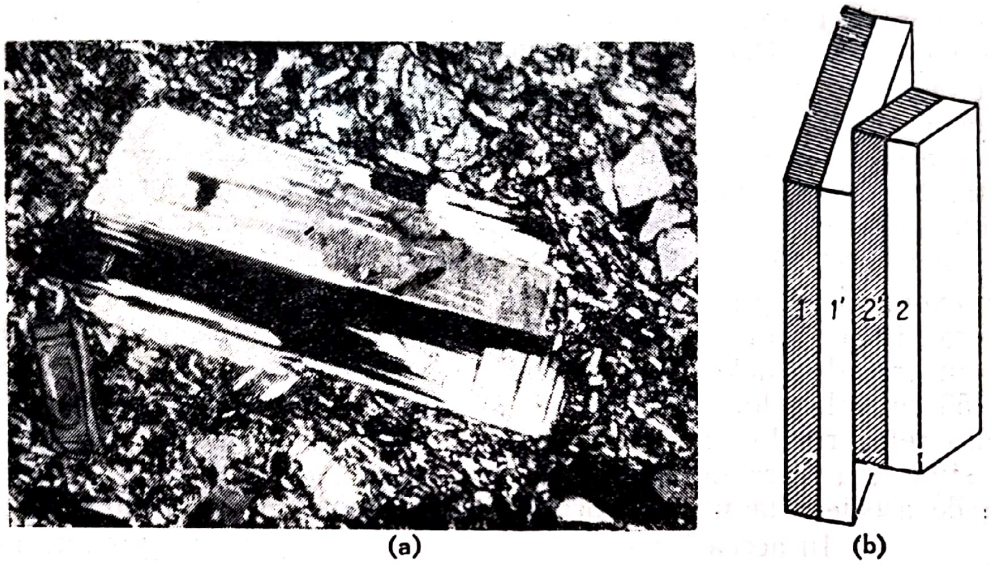


Fig. 150. Hemitropie complexă:
a — secţiune printr-un plagioclaz maclat după legea albit+Karlsbad (andezit, Tuşnad; nicoli +, 50 x); *b* — modelul hemitropiei complexe albit+Karlsbad.

macle ciclice, la care planele de asociere corespund unor feţe diferite, dar echivalente, ale aceluiaşi cristal, ca, de exemplu, la rutil (fig. 152) şi la aragonit (v. fig. 167).

În cazul maclelor de întrepătrundere, doi sau mai mulţi indivizi pot fi uneori contopiţi în aşa fel, încît edificiul maclei ia aspectul unui singur cristal cu simetrie mai ridicată decît a cristalelor nemaclate, dar din acelaşi sistem cristalografic. Este cazul *maclelor prin meriedrie*, a căror structură va fi explicată mai jos.

De multe ori însă grupul maclat îşi însuşeşte o simetrie mai ridicată, dintr-un alt sistem cristalografic, formînd *maclele mimetice*.

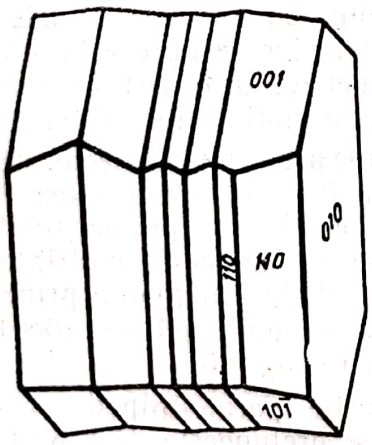


Fig. 151. Macla polisintetică a albitului după (010).

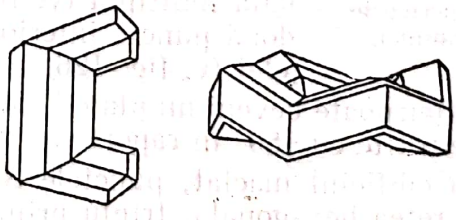


Fig. 152. Macla ciclică a rutilului.

Structura maclelor. Din punctul de vedere al structurii sale interne, macla este un edificiu cristalin unic, dar neomogen, constituit din părţi omogene, aşezate simetric în raport cu elementele de simetrie ale maclei (G. Friedel).

În majoritatea cazurilor, macla prezintă o simetrie superioară indivizilor cristalini maclaţi, deoarece prin maclare apar mai totdeauna elemente de simetrie suplimentare. Aceasta se observă mai ales în cazul maclării unor cristale meriedrice. Dacă se maclează două cristale hemiedrice corelate, elementele de simetrie suplimentare ale reţelei cristalelor izolate devin elemente de simetrie ale maclei, iar în edificiul maclat se restabileşte simetria holoedrică respectivă. Reţelele indivizilor maclaţi, fiind identice, se continuă una într-alta, dincolo de planul de maclă, şi numai orientarea diferită a motivelor cristaline meriedrice ale cristalelor componente este cauza neomogenităţii edificiului maclat. Astfel de macle se numesc *macle prin meriedrie.*

Un exemplu simplu este macla calaminei. Cristalele izolate sînt rombice hemimorfe. Prin alipirea a două cristale hemimorfe după pedionul (001) se obţine un cristal maclat cu simetrie holoedrică. Aşa cum se vede şi din figura 153, reţelele celor doi indivizi se prelungesc fără întrerupere, constituind o singură reţea rombică; numai motivele celor doi indivizi sînt aşezate în poziţie simetrică în raport cu planul de simetrie suplimentar al maclei. Suprafaţa de asociere la maclele prin meriedrie poate fi cu totul neregulată. În aceeaşi categorie de macle intră şi macla piritei, a calcopiritei şi maclele cuarţului (Dauphiné şi braziliană).

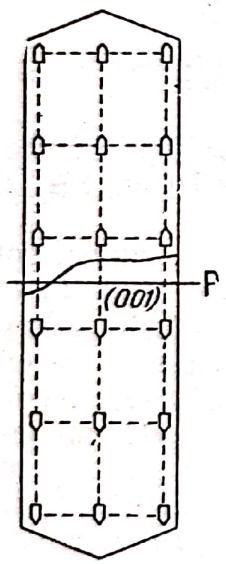


Fig. 153. Macla prin meriedrie a calaminei.

Alteori, edificiul maclat posedă o reţea superioară, care se prelungeşte de o parte şi de alta a planului de maclă, dar nu cuprinde decît o parte a punctelor analoge ale reţelei cristalului izolat. Reţeaua maclei este un multiplu simplu al reţelei cristalelor nemaclate şi posedă elemente de simetrie suplimentare, care lipsesc reţelei simple. Prin maclare, se evidenţiază în reţeaua indivizilor o categorie de puncte (S), distribuite în mod omogen în toată masa cristalină maclată constituind reţeaua maclei. Celelalte puncte (T) sînt distribuite în mod omogen, împreună cu primele puncte numai în cristalele izolate, iar reţelele lor se opresc la planul de maclă, ocupînd o poziţie simetrică în raport cu acest plan (fig. 154). Punctele T constituie motivul reţelei S.

Pentru a înţelege mai bine acest fel de macle, să ne referim la reţeaua romboedrică înscrisă într-o reţea hexagonală multiplă (v. fig. 127). Considerînd prisma rombică cu două puncte interioare ce constituie ochiul multiplu al reţelei (v. fig. 126) se observă că îi lipseşte planul principal π. Acest plan poate deveni un plan de maclă, dacă asociem după faţa (0001) două prisme rotite cu 180° în raport cu axa lor ternară (fig. 155).

În edificiul maclat, punctele S din colţurile paralelipipedului constituie o reţea hexagonală, triplu primitivă, ce se prelungeşte de o parte şi de alta a planului de maclă, iar punctele interioare T, care aparţin numai reţelei romboedrice a cristalelor izolate, sînt în poziţie de maclă în raport cu planul π.

Rețeaua punctelor *S* asigură stabilitatea edificiului maclat care, după cum se vede, este numai parțial omogen.

Acestea sînt *maclele prin meriedrie reticulară*, ce se deosebesc de primele numai prin existența unei rețele a maclei, multiplu simplu al rețelei cristalului izolat. Aceasta din urmă este meriedrică față de rețeaua maclei. Astfel de macle se găsesc la cristalele care au cel puțin o axă ternară. Exemple numeroase sînt în sistemul cubic, la spineli (v. fig. 176), diamant, fluorină

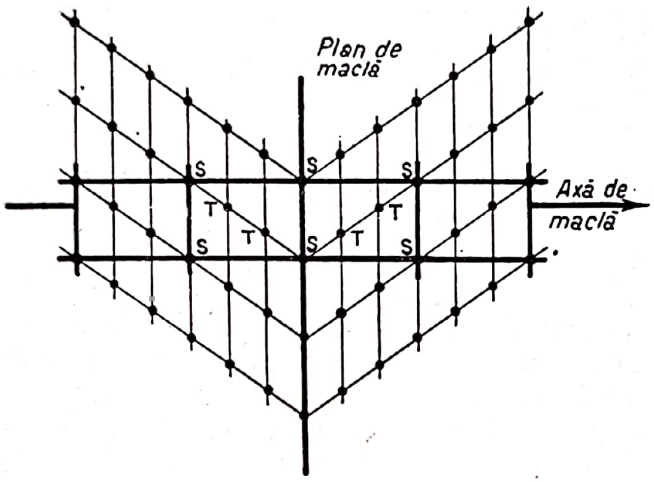


Fig. 154. Structura reticulară a unei macle prin meriedrie reticulară.

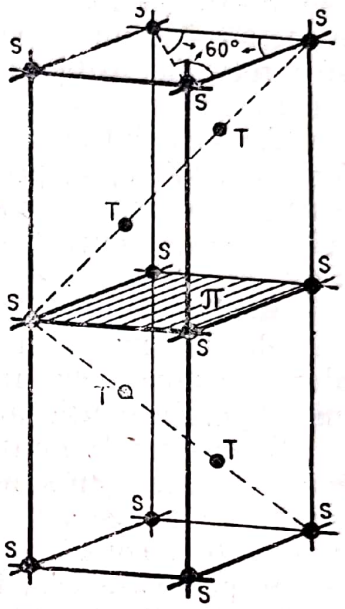


Fig. 155. Structura reticulară a maclei calcitului după fața (001).

(v. fig. 175), galenă etc. și în sistemul romboedric, la calcit (v. fig. 172).

Mai există o categorie de macle, în care șirurile reticulare ale rețelei simple, respectiv multiple, nu se prelungesc exact de o parte și de alta a planului de maclă, ci prezintă o deviație de cîteva grade (max. 4—7°), numită „oblicitatea maclei" (fig. 156). Cristalele care constituie astfel de macle sînt pseudosimetrice, adică prezintă o anumită simetrie foarte apropiată de o simetrie imediat superioară. Așa, de exemplu, un cristal monoclinic al cărui unghi β este foarte aproape de 90° are o simetrie pseudorombică; tot astfel pot fi cristale pseudotetragonale, pseudocubice etc. Prin maclarea unor astfel de cristale, elementele de pseudosimetrie pot deveni elemente de simetrie ale maclei.

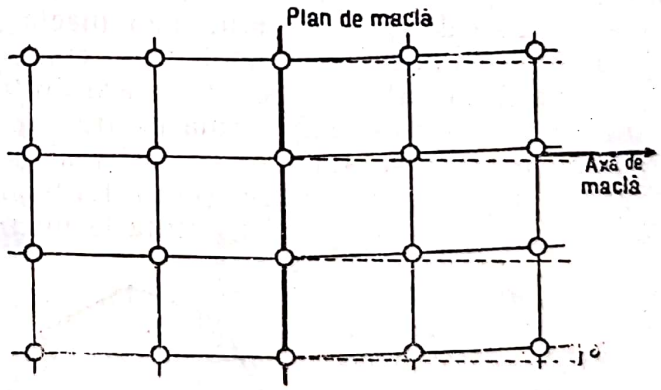


Fig. 156. Schema structurii unei macle prin pseudomeriedrie; unghiul δ — „oblicitatea maclei".

Un exemplu comun este acela al feldspaților plagioclazi, care au o simetrie triclinică pseudomonoclinică, deoarece unghiul dintre pinacoidul lateral (010) și

pinacoidul bazal (001) este aproape 90° (exact 86° 24′, la albit), iar muchia [010], dintre bază și pinacoidul (100), este aproape perpendiculară pe fața (010). Muchia [010] și fața (010) sînt elemente de pseudosimetrie ale cristalului și pot deveni prin maclare axă de maclă (la periclin), respectiv plan de maclă (la albit).

La macla albitului, fața (010) este un plan de maclă, iar axa de maclă este o direcție foarte apropiată de muchia [010]. Rețelele cristalelor componente nu sînt în prelungire riguroasă de o parte și de alta a planului de maclă, șirul reticular [010] nefiind riguros normal pe acest plan. Complexul maclat este totuși un edificiu stabil, pseudosimetria rețelei devenind simetria maclei.

Acestea sînt *maclele prin pseudomeriedrie*, respectiv *pseudomeriedrie reticulară*. Cristalele, respectiv rețelele lor, sînt pseudomeriedrice în raport cu simetria maclei. Se cunosc exemple numeroase la: rutil, zircon, staurolit, aragonit, gips, augit, feldspați, zeoliți etc.

Macle mimetice. Unele minerale se prezintă totdeauna sub forma unor cristale cu simetrie superioară, deși în realitate nu sînt decît asociații complexe de lamele cu simetrie inferioară. Astfel de asociații se numesc macle mimetice. Ele se trădează prin unele caractere exterioare și prin optica lor.

Se observă la multe minerale cu simetrie redusă tendința de a constitui edificii maclate cu simetrie mai ridicată. Astfel, trei prisme rombice de aragonit se pot asocia în așa fel încît să constituie o prismă pseudohexagonală (v. fig. 167). Totuși, aragonitul apare și în cristale izolate cu simetrie rombică.

Se păstrează însă termenul de „mimetic“ numai pentru acele macle care au fost luate la început, cînd se studia numai forma externă a cristalelor drept cristale simple cu forme exterioare simetrice și ai căror indivizi componenți nu se găsesc niciodată izolați. Cînd au început studiile asupra structurii interne a acestor cristale și, în special, studiul optic la microscopul polarizant s-a observat că, în loc de un cristal omogen, apar o sumă de părți cu orientări optice diferite. Atunci s-a crezut că acestea sînt anomalii optice, datorite unor tensiuni interne sau unor amestecuri izomorfe. Mai tîrziu, Mallard a dovedit că acestea se datoresc de fapt unor maclații pseudosimetrice.

Exemple clasice de mimetism se cunosc la leucit, la boracit, la granați.

Leucitul ($K\,Al\,Si_2O_6$) cristalizează din lave bazice, bogate în Fe și Mg, la temperaturi ridicate, sub forma de trapezoedri cubici (211), care se mai numesc și leucitoedri. La temperaturi mai mari de 600°C, leucitul este într-adevăr cubic, izotrop (modificația α). La temperaturi mai joase de 600°C, leucitul nu mai este izotrop, ci prezintă la microscop, între nicolii încrucișați, un edificiu de lamele birefringente, maclate polisintetic după fețele de dodecaedru romboidal (modificația β) (fig. 157). Forma exterioară este păstrată, dar ea nu este decît pseudocubică, întrucît unghiurile diedre dintre fețe nu corespund unghiurilor cristalelor cubice. De asemenea, fețele de trapezoedru prezintă striații ce trădează

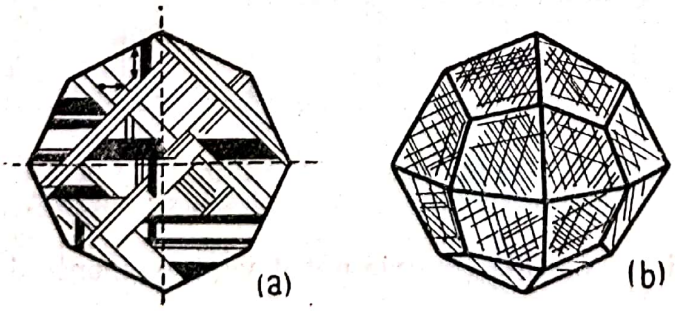
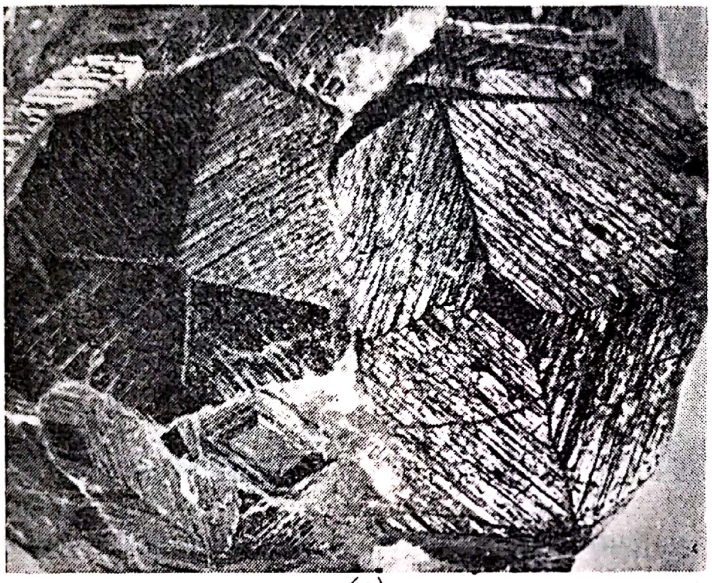


Fig. 157. Macla mimetică a leucitului: *a* — în secțiune; *b* — aspect exterior.

lamelele maclate. După cercetările cele mai recente, lamelele de leucit au o simetrie rombică.

Granaţii ($X_3Y_2Z_3O_{12}$, în care X = Ca, Mg, Fe'', Mn; Y = Al, Fe''', Cr şi Z = Si, P, As) au forma de dodecaedri romboidali sau de trapezoedri cubici. Pe feţele acestor cristale se observă striaţii regulate, care corespund la macle ce nu sînt compatibile cu sistemul cubic. S-a dovedit că granatul care cristalizează în dodecaedri romboidali (tipul pireneit) este de fapt constituit din 12 piramide rombice, cu vîrful în centrul cristalului şi baza pe faţa de dodecaedru romboidal. Studiul optic ne dezvăluie adesea un mozaic de sectoare birefringente de formă rombică. Granatul, care cristalizează în trapezoedri cubici (tipul topazolit), este format şi el din 24 de piramide cu vîrful în centru. Fiecare din aceste piramide, la rîndul ei, este formată din lamele monoclinice şi triclinice (fig. 158).



(*a*)

(*b*)

(*c*)

Fig. 158. Granaţi mimetici de la Ocna-de-Fier:
a — aspect exterior; *b*, *c* — secţiuni arătînd structura mimetică prin sectoare şi lamele birefringente (nicoli +, 50×).

Boracitul ($Mg_6Cl_2B_{14}O_{25}$) are aceeași structură ca și granații dodecaedrici romboidali. La boracit s-a putut determina pentru prima oară structura de macle pseudosimetrice a mineralelor mimetice. Punctul de transformare este la 265°C; deasupra, mineralul este izotrop, dedesubt, mimetic.

Un ultim exemplu, acela al *phillipsitului**, arată cum ia naștere o maclă mimetică cu simetria cubică prin maclarea progresivă a unor lamele monoclinice. Cristalele izolate monoclinice de phillipsit au o rețea pseudocubică cu interiorul centrat. Ele nu apar însă decît sub formă de macle.

Macla cea mai simplă, formată prin concreșterea încrucișată a două cristale simple, are o simetrie rombică (fig. 159, *a*). Se găsesc adesea macle cu simetrie

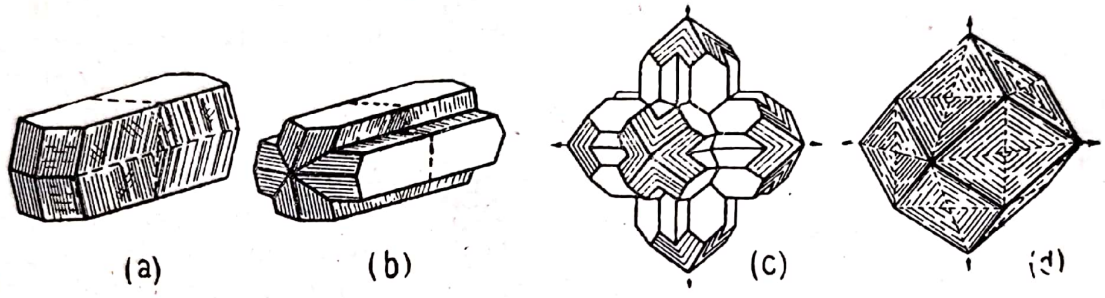


Fig. 159. Macla phillipsitului. Exemplu de concreștere progresivă cu simetrie succesiv: *a* — rombică; *b* — tetragonală; *c* — cubică; *d* — cu aspect mimetic de dodecaedru romboidal.

tetragonală, rezultate din întrepătrunderea a două macle rombice, după fața (011). Unghiul dintre fețele (001) și (011) este de 45° (fig. 159, *b*). Uneori, trei astfel de macle tetragonale se reunesc după trei direcții perpendiculare, dînd naștere unui edificiu complex cu simetrie cubică (fig. 159, *c*). Dacă unghiurile intrînde sînt umplute, macla ia forma unui dodecaedru romboidal (fig. 159, *d*). Acesta este de fapt o maclă mimetică constituită din 12 cristale monoclinice astfel reunite, încît imită simetria cubică holoedrică. Pseudosimetria cubică a rețelei a devenit simetria maclei mimetice.

Se crede că foarte multe minerale n-ar fi decît edificii mimetice formate din lamele submicroscopice. Astfel, piroxenii rombici ar fi macle mimetice de piroxeni monoclinici, ortoza (monoclinică) ar fi o maclă mimetică de microclin (triclinic).

Geneza maclelor. Maclele se pot forma în timpul creșterii cristalelor, din soluții suprasaturate, din cauza viscozității mediului sau prin răcire bruscă. De asemenea, maclele mai pot lua naștere și după formarea cristalelor prin schimbări de temperatură, cum s-a văzut la boracit și la leucit, și prin presiune.

Așa, de exemplu, prin schimbarea de temperatură, în special prin scăderea ei sub 575°C, se produc, în cristalele de cuarț formate la temperaturi mai înalte, rearanjări reticulare al căror rezultat este formarea de agregate reticulare în poziții simetrice corelate prin a căror dezvoltare ia naștere o maclă de întrepătrundere cu o suprafață de contact foarte neregulată (v. fig. 145). Astfel de indivizi de cuarț maclați nu pot fi întrebuințați pentru confecționarea plăcilor piezoelectrice.

* Mineral din familia zeoliților; silicat aluminos de Ca, K și Na hidratat.

Scanned with OKEN Scanner

Formarea maclelor prin presiune se poate observa la calcit, repetînd experienţa lui Baumhauer: se aşază un romboedru foarte curat de calcit în echilibru pe o muchie obtuză (polară) şi se apasă o lamă de cuţit perpendicular pe muchia opusă, la cîţiva milimetri de vîrful A^3. Calcitul, în loc să se fărîme, cedează presiunii lamei de cuţit, care pătrunde în interiorul cristalului ca într-o materie plastică, provocînd deplasarea porţiunii dinspre A^3 într-o poziţie simetrică faţă de restul cristalului (fig. 160). Planul *ab* ce desparte porţiunea deplasată de cristalul nedeformat este un plan de simetrie atît pentru forma externă cît şi pentru toate proprietăţile cristalului. Astfel, axa care coincide cu direcţia *Z*, în partea rămasă intactă, se află în partea deplasată într-o poziţie *Z'*, simetrică cu *Z*, faţă de planul *ab*, care este în acelaşi timp şi un plan de maclă (01$\bar{1}$2).

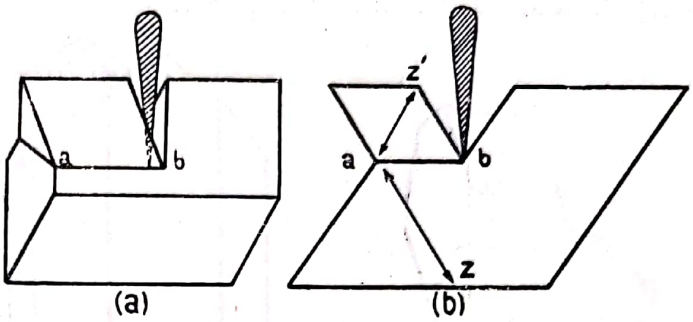


Fig. 160. Experienţa lui Baumhauer. Producerea unei macle prin presiunea unei lame de oţel asupra unei muchii polare la calcit:
a — vedere în ansamblu; *b* — în secţiune; *a b* — planul de maclă; *z, z'* — direcţiile axei optice în complexul maclat.

În felul acesta a luat naştere un cristal nou, perfect limpede, care se află în poziţie de maclă faţă de vechiul cristal, rămas neschimbat.

Operaţia inversă este şi ea posibilă. Presînd asupra colţului ascuţit al individului deformat, cristalul revine în poziţia iniţială, nemaclată. Se poate varia experienţa strîngînd într-o presă romboedrul de calcit, între colţurile ascuţite opuse. Se obţin chiar mai multe sisteme de lamele de maclă. Astfel de lamele se observă foarte adesea la calcitul ce constituie calcarele şi marmurele ce au suferit mari presiuni tectonice, cutări sau supracutări. Ele se pot obţine în laborator, în timpul confecţionării secţiunilor subţiri, din cauza şlefuitului.

Aceste fenomene se explică prin translaţia tuturor punctelor porţiunii deplasate în direcţia muchiei polare, pe o distanţă proporţională cu depărtarea de la planul de maclă.

Din experienţele de mai sus rezultă că macla nu este altceva decît o nouă poziţie de echilibru a individului cristalin. Această poziţie de echilibru poate fi realizată, în mod spontan, în orice moment al creşterii cristalului. Din motive ce ne scapă, particulele cristaline, în loc să se depună în continuare pe cristalul ce creşte, se fixează într-o poziţie de maclă. Edificiul cristalin astfel format este totuşi stabil, deoarece cel puţin unul din atomii motivului cristalin, sau chiar numai o fracţiune din aceşti atomi, este repartizat periodic în edificiul maclat, constituind o reţea a maclei ce se prelungeşte exact, sau cu o mică deviaţie, de o parte şi de alta a planului de maclă.

Macle din sistemul triclinic. Maclele triclinice sînt pseudomeriedrice. Cele mai importante sînt maclele plagioclazilor, care sînt următoarele:

a. *Macla albitului* este o hemitropie normală după pinacoidul lateral (010); este de obicei polisintetică (fig. 161; v. şi fig. 151);

b. *Macla periclinului* este o hemitropie paralelă, avînd axă de maclă muchia [010], iar plan de maclă o față din zona (001)/(100), așa-numita „secțiune rombică" (v. fig. 148); de obicei polisintetică. Ea este adesea combinată cu macla albitului, dînd naștere unui cadrilaj caracteristic într-o secțiune perpendiculară pe muchia [100].

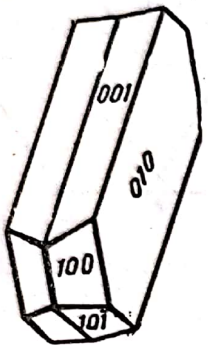


Fig. 161. Macla albitului după pinacoidul lateral (010).

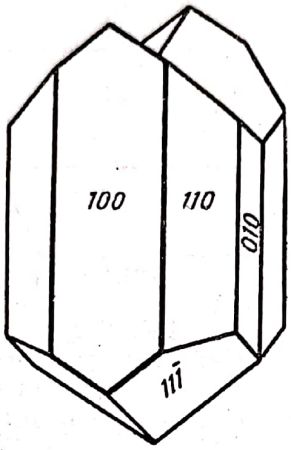


Fig. 162. Macla augitului după pinacoidul transversal (100).

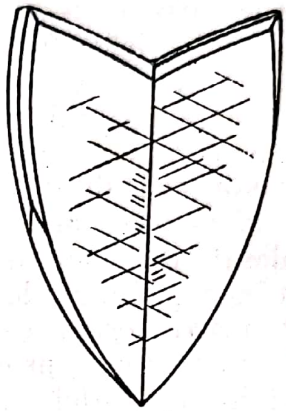


Fig. 163. Macla în „fier de lance" a gipsului după fața (101).

c. *Complexul albit + Karlsbad* este hemitropia complexă cea mai frecventă ce se întîlnește la plagioclazi (v. fig. 150, *a*, *b*).

Maclele din sistemul monoclinic. Maclele mineralelor monoclinice sînt toate pseudomeriedrice (de ambele feluri).

Foarte comune sînt maclele al căror plan de asociere este pinacoidul transversal (100). Ele sînt mai ales hemitropii normale. Această lege de maclă se întîlnește la *gips*, macla în formă de coadă de rîndunică (v. fig. 146), la *augit* (fig. 162), la *hornblendă*. Gipsul mai maclează și după fața (101), maclă în formă de fier de lance, numită și macla de Montmartre sau macla de Paris (fig. 163).

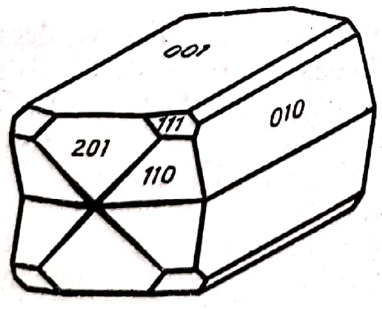


Fig. 164. Macla de Manebach a ortozei după fața (001).

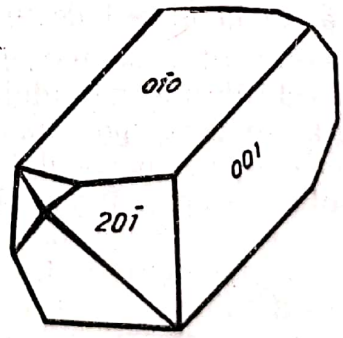


Fig. 165. Macla de Baveno a ortozei după fața (021).

Tot hemitropii normale sînt și următoarele macle ale *ortozei*: *macla de Manebach* după fața (001) (fig. 164) și *macla de Baveno* după fața (021) (fig. 165), care are aspectul unei prisme pătratice.

Un exemplu de hemitropie paralelă este macla de Karlsbad a ortozei, la care axa de maclă este muchia [001], iar planul de maclă poate fi (010) la macla de Karlsbad *A* sau (100) la macla Karlsbad *B*. Cei doi indivizi maclaţi sînt de obicei întrepătrunşi (v. fig. 147).

Maclele din sistemul rombic. Maclele mai cunoscute din acest sistem sînt acelea ale aragonitului şi ale staurolitului, toate pseudomeriedrice.

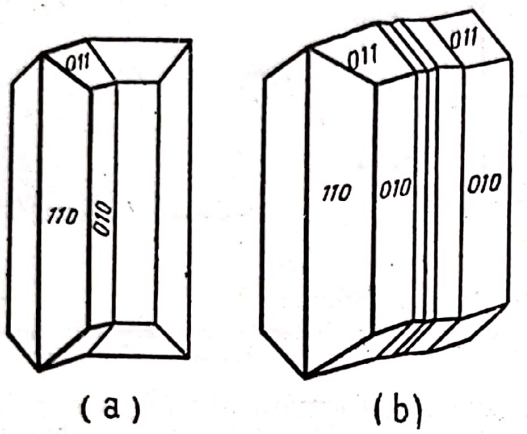


Fig. 166. Macla aragonitului:
a — simplă; *b* — polisintetică.

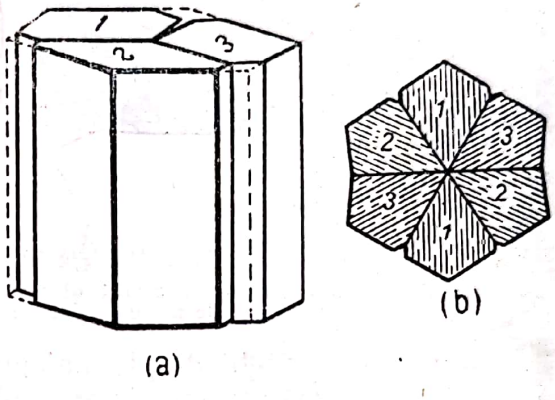


Fig. 167. Macla ciclică a aragonitului:
a — văzută lateral; *b* — văzută de sus.

Macla aragonitului (CO_3Ca) este o hemitropie normală după faţa prismei rombice (110). Aragonitul prezintă adesea macle repetate. Dacă repetarea se face la fiecare individ după aceeaşi faţă, iau naştere macle polisintetice alternante, în care indivizii, din doi în doi, sînt în poziţii paralele (macle în zig-zag) (fig. 166). Dacă repetarea se face în acelaşi sens, în aşa fel încît unul din indivizi maclează cu un al doilea după faţa (110), iar cu un al treilea după faţa ($1\bar{1}0$), atunci iau naştere macle ciclice, cu aspect de prismă hexagonală (fig. 167). Această prismă are însă numai o simetrie pseudohexagonală, deoarece unghiul bazei nu are 120°, ci numai 116°16′. Între cele trei prisme rombice rămîne un loc gol în care poate să crească unul din cele trei cristale, şi atunci concreşterea devine o maclă de penetraţie ce seamănă cu o maclă mimetică.

Crisoberilul prezintă macle de penetraţie pseudohexagonale după faţa (031) cu aspect de bipiramidă hexagonală cu forme mimetice (fig. 168).

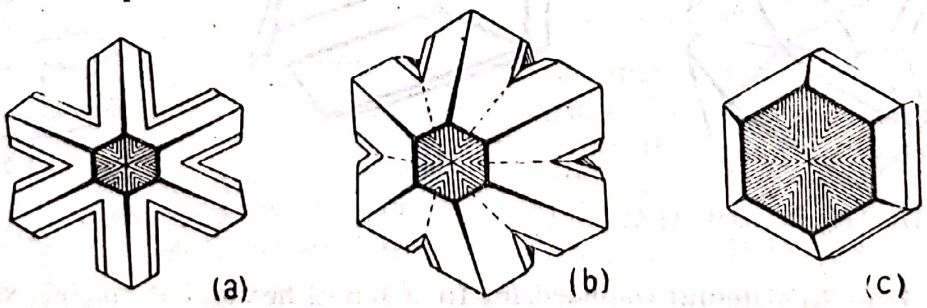


Fig. 168. Macla pseudohexagonală a crisoberilului (alexandrit):
a — macla de penetraţie din trei indivizi; *b*, *c* — macle mimetice.

Staurolitul prezintă două macle în formă de cruce:

— macla de 60°, mai frecventă, formată din două prisme rombice încrucișate la 60°, planul de maclă fiind o față de bipiramidă oblică (232). Cristalele prezintă și două fețe de pinacoid lateral (010) (fig. 169, *a*);

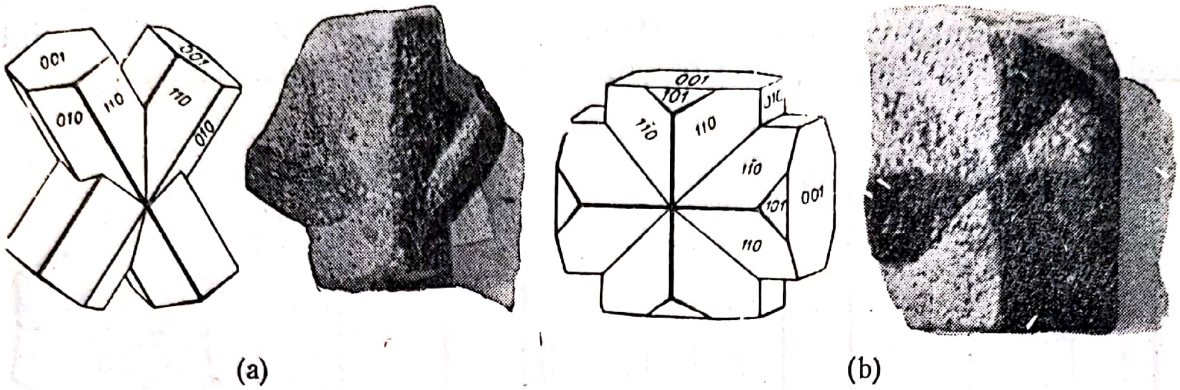


Fig. 169. Maclele încrucișate ale staurolitului:
a — macla de 60° după fața de piramidă oblică (232) (model și cristal natural); *b* — macla în unghi drept după fața de prismă longitudinală (032) (model și cristal natural).

— macla în unghi drept, mai puțin frecventă, formată din aceleași prisme rombice ce se întretaie la 90°, plan de maclă fiind prisma longitudinală (032) (fig. 169, *b*).

Maclele din sistemul pătratic. Legea de maclă cea mai frecventă, la mineralele acestui sistem cristalografic, este hemitropia normală după bipiramida de specia a II-a (101). Acestea sînt macle pseudomeriedrice reticulare. Exemple:

macla casiteritului (SnO_2), care, din cauza formei, mai poartă numele de maclă în vizieră sau cioc de staniu (fig. 170);

macla zirconului ($ZrO_2 . SiO_2$) și macla rutilului (TiO_2), în formă de genunchi (fig. 171, *a*). Macla rutilului poate fi repetată, alternantă sau ciclică (fig. 171, *b*; v. și fig. 152).

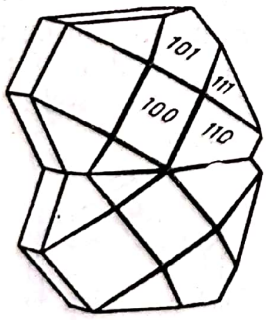


Fig. 170. Macla casiteritului după (101).

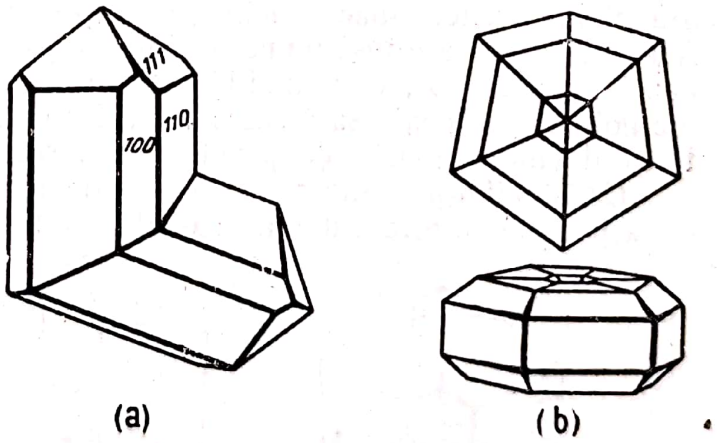


Fig. 171. Maclele rutilului:
a — macla „în genunchi"; *b* — macla ciclică.

Maclele din sistemul romboedric. În sistemul hexagonal maclele sînt rare, în schimb ele sînt destul de frecvente la mineralele sistemului romboedric. Cele mai importante sînt maclele calcitului și ale cuarțului.

Maclele calcitului sînt hemitropii normale. Cele mai răspîndite sînt:

a) macla după pinacoidul bazal (0001), formată din alipirea a doi scalenoedri sau a doi romboedri rotiţi cu 60° în jurul axei ternare. Planul perpendicular pe A^3 devine plan de simetrie. Maclă prin meriedrie reticulară (fig. 172);

b) macla după faţa $(01\bar{1}2)$, paralelă cu o muchie de romboedru. Această maclă este adesea polisintetică şi e foarte răspîndită, mai ales în calcarele cristaline, unde s-a format din cauza presiunilor tectonice (v. geneza maclelor). Este o maclă prin pseudomeriedrie reticulară (fig. 173).

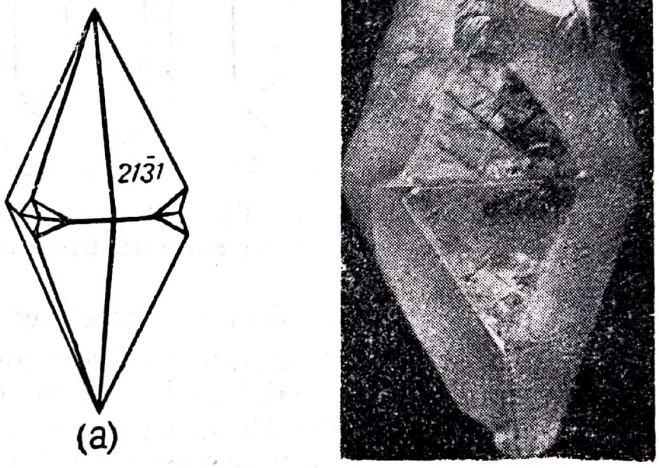


Fig. 172. Macla calcitului după (0001):
a — model; *b* — cristal natural (Moldova-Nouă, regiunea Banat).

Maclele cuarţului sînt macle de penetraţie. Cuarţul cristalizează în clasa trapezoedrului trigonal ($A^3 3A^2$), hemiedria holoaxă trigonală (clasa de simetrie axială a sistemului trigonal), şi prezintă forme enantiomorfe drepte şi stîngi. Formele dominante la un cristal de cuarţ sînt: prisma hexagonală de specia I (1010); doi romboedri, unul pozitiv $(10\bar{1}1)$, şi altul negativ $(01\bar{1}1)$; două bipirami de trigonale de specia a II-a $(11\bar{2}1)$, a căror faţă la cuarţ se numeşte „faţa rombică", şi trapezoedrul trigonal („faţa de trapez"), drept sau stîng. Cristalul de cuarţ este drept sau stîng, după poziţia feţei de trapez, la dreapta sau la stînga feţei de prismă de specia I (fig. 174).

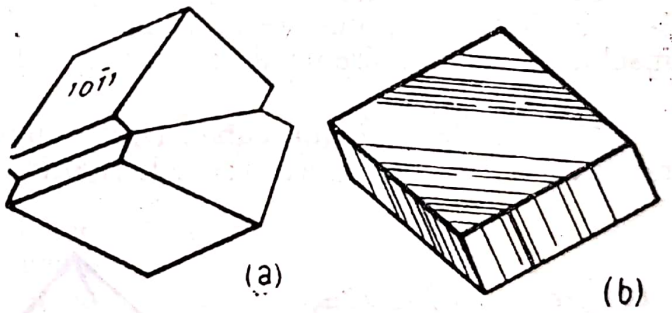


Fig. 173. Macla calcitului după $(01\bar{1}2)$:
a — simplă; *b* — polisintetică.

Cu ajutorul feţelor de trapez se pot preciza şi maclele cuarţului. Cuarţul prezintă următoarele macle importante:

a. *Macla Dauphiné* (numită şi „de l'Oisans" şi „macla fizicienilor"). Doi indivizi de acelaşi fel, stîngi sau drepţi, sînt astfel concrescuţi, încît formează un cristal de cuarţ unitar, care prezintă însă simetria mai ridicată a trapezoedrului hexagonal ($A^6 3A^2 3A'^2$). Macla se trădează prin poziţia feţelor de trapez, care se repetă de şase ori în acelaşi sens, ceea ce dovedeşte că cei doi indivizi sînt rotiţi cu 60° sau 180° în jurul axei de simetrie principale A^3. Suprafaţa de asociere este foarte neregulată (fig. 174, *c*). Această maclă apare mai ales la cristalele de munte din Alpi.

b. *Macla braziliană* (numită şi „macla opticienilor") se prezintă tot sub forma unui cristal unitar, a cărui simetrie este însă aceea a holoedriei trigonale, clasa planaxială de simetrie a sistemului trigonal ($A^3 3A^2 C3P$), şi se caracterizează prin poziţia simetrică a feţelor de trapez, cîte două la o faţă de prismă.

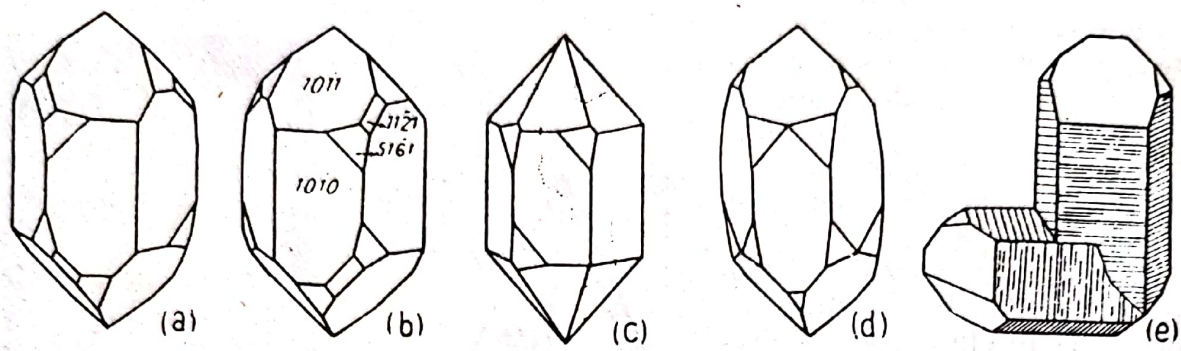


Fig. 174. Maclele cuarţului:
a — cuarţ stîng; *b* — cuarţ drept; *c* — macla Dauphiné; *d* — macla braziliană; *e* — macla japoneză.

Macla este constituită deci din asocierea unui cristal stîng cu unul drept. Planul de maclă este $(11\bar{2}0)$, prisma hexagonală de specia a II-a. Această maclă apare mai ales la ametistele braziliene (fig. 174, *d*).

Aceste două macle ale cuarţului sînt macle prin meriedrie.

c. *Macla japoneză*, numită şi macla La Gardette, formată prin concreşterea la aproape 90° (84° 33′ între axele A^3) a doi indivizi deja maclaţi după legea Dauphiné sau braziliană (fig. 174, *e*), este o maclă rară, ce s-a găsit în Japonia.

La micile cristale de cuarţ ce se găsesc asociate cu plumozitul în regiunea Baia-Sprie-Capnic, numite şi „diamante de Maramureş", se observă adesea maclaţii în unghi drept; de asemenea şi la cristalele de la Baia-de-Arieş.

Maclele din sistemul cubic. Dintre numeroasele macle cunoscute la mineralele cubice, se menţionează: macla fluorinei, macla spinelului şi macla piritei.

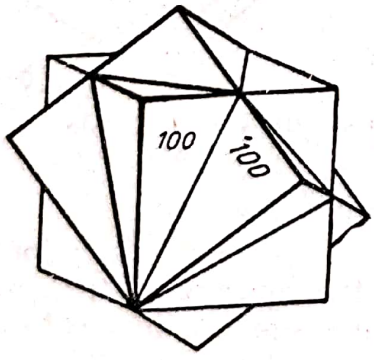


Fig. 175. Macla fluorinei.

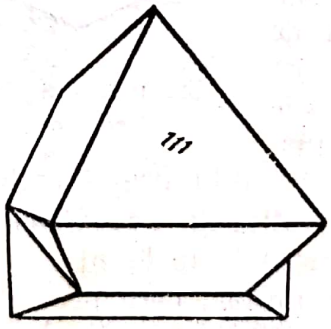


Fig. 176. Macla spinelului.

Macla fluorinei (CaF_2) constă din două cuburi întrepătrunse, rotite cu 60° unul faţă de altul în jurul unei axe ternare, care devine în maclă senară. Simetria cubică a fost înlocuită cu cea hexagonală, dar nu se poate spune că gradul de simetrie a fost ridicat prin maclare (fig. 175).

Macla spinelului este o hemitropie normală, formată din alipirea a două cristale după faţa de octaedru (111), axa de maclă fiind A^3 (fig. 176). Această lege de maclă este foarte răspîndită la mineralele din sistemul cubic: mag-

netit, spinel, galenă, cupru, diamant. Aceeaşi maclă poate fi şi polisintetică, cum este, de exemplu, la blendă.

Maclele fluorinei şi spinelului sînt macle prin meriedrie reticulară (mineralele avînd axe ternare).

Macla piritei (FeS_2) este o maclă prin meriedrie, formată din doi dodecaedri pentagonali întrepătrunşi, în aşa fel încît unul este rotit faţă de celălalt cu 90° în jurul axei A^2. Prin maclare apar elementele de simetrie suplimentare ale reţelei ($3A^4$, $6A^2$, $6P$) care restabilesc în complexul maclat simetria holoedrică (fig. 177). Această maclă se întîlneşte des la piritele din regiunea Zlatna. Dacă cristalele au forma de cuburi, atunci macla se trădează prin porţiuni divers striate pe aceeaşi faţă de cub (v. fig. 144).

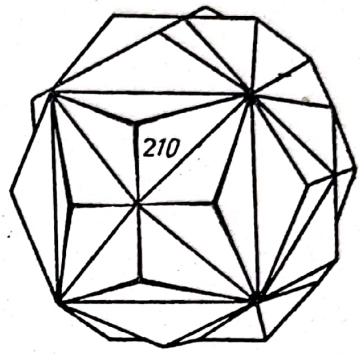


Fig. 177. Macla piritei.

3. Concreşteri regulate sferoidale (sferocristale)

Tot la capitolul concreşterilor regulate ar trebui citate şi formaţiunile sferoidale şi elipsoidale de cristale de acelaşi fel, numite şi *sferocristale*, ce se întîlnesc adesea în natură în medii omogene izotrope, cum sînt nămolurile plastice argiloase, cretoase, cărbunoase, nisipurile sau, în general, materialele pămîntoase rezultate din alterarea şi dezagregarea rocilor. Toate direcţiile dintr-un astfel de mediu izotrop fiind echivalente, se înţelege uşor că un proces de cristalizare pornit dintr-un punct se va dezvolta în mod egal în toate direcţiile radiare în jurul acelui punct, dînd naştere la concreţiuni sau agregate sferice de cristale concrescute radiar. Aşa sînt, de exemplu, concreţiunile sferoidale de calcit, marcasit, de calcedonie, de fosforit (fig. 178), concreţiunile elipsoidale de sferosiderit din stratele de cărbuni. De asemenea, din soluţiile apoase iau naştere formaţiuni sferice şi ovoidale de aragonit şi calcit, numite oolite şi pisolite (fig. 179), constituite din pături concentrice cu structură fibro-radiară.

Formaţiuni sferoidale se formează şi în cazul cristalizărilor repezi din fluide magmatice vîscoase. Ele poartă numele de *sferolite* şi sînt formate de obicei din cristale aciculare de ortoză şi cuarţ, uneori şi minerale melanocrate concrescute radiar. Din soluţiile hidrotermale se formează sferolite de calcedonie.

Formaţiuni analoge de forme rotunde iau naştere şi prin cristalizarea corpurilor coloidale, a gelurilor. Aşa sînt, de exemplu: „Glaskopfurile“ limonitice (fig. 180) sau manganoase.

Scanned with OKEN Scanner

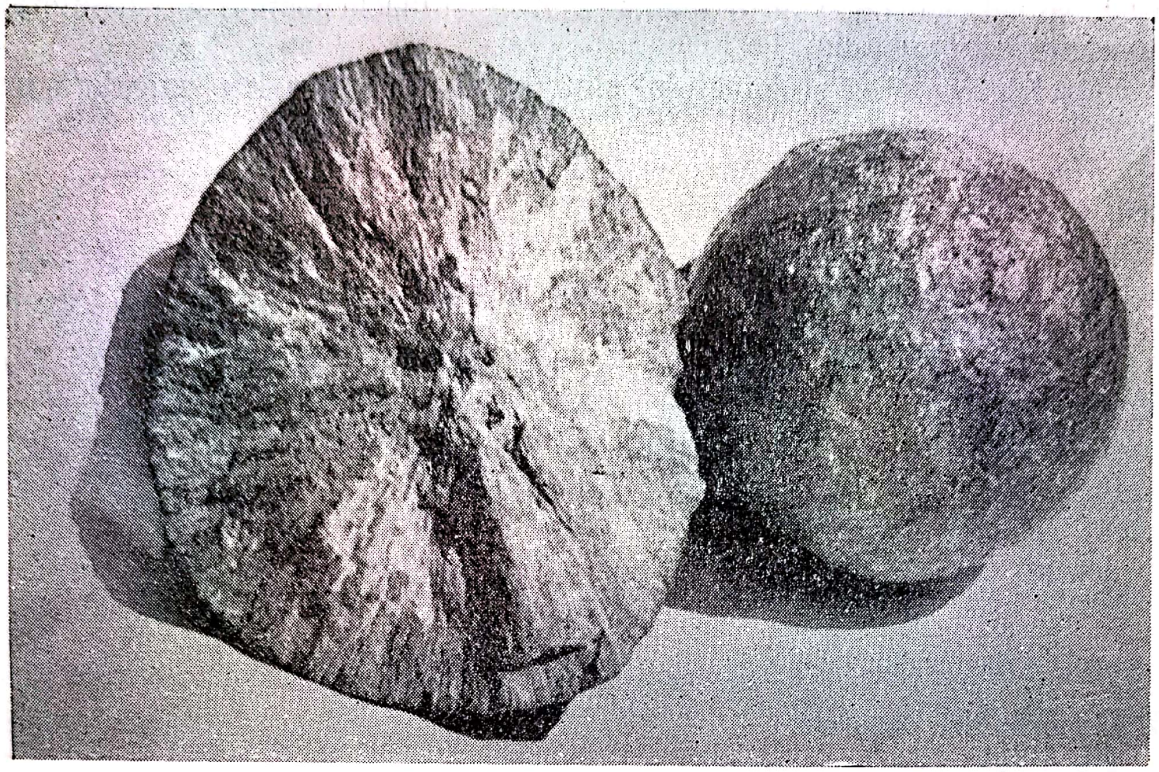


Fig. 178. Concreţiuni sferoidale de fosforit (Podolia, R.S.S. Ucraineană).

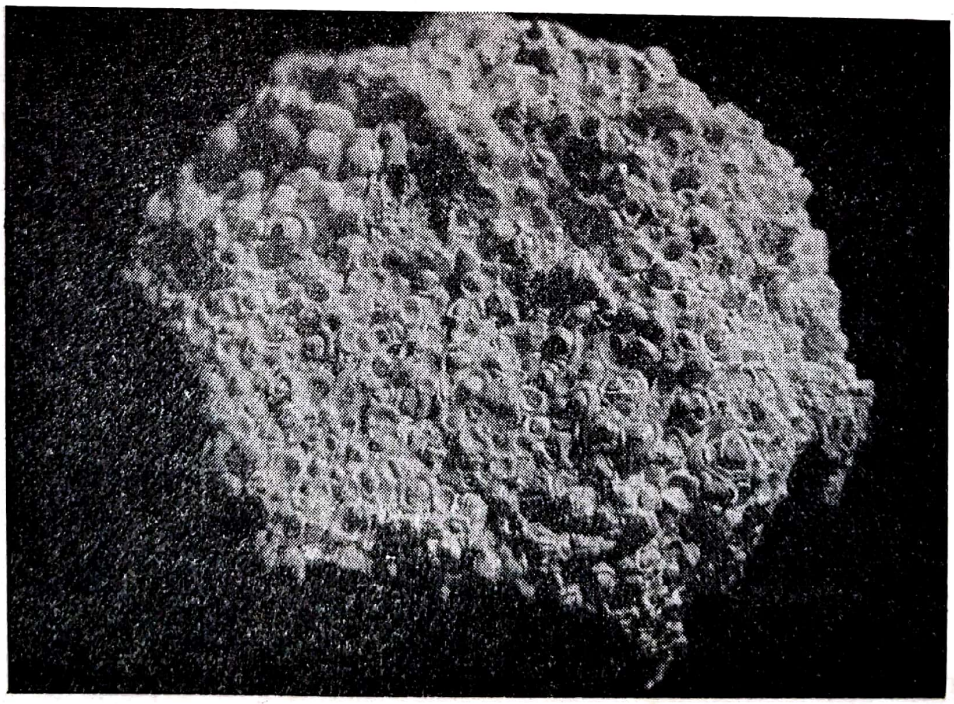


Fig. 179. Pisolite de aragonit (Karlovy Vary, R.S.C.).

Scanned with OKEN Scanner

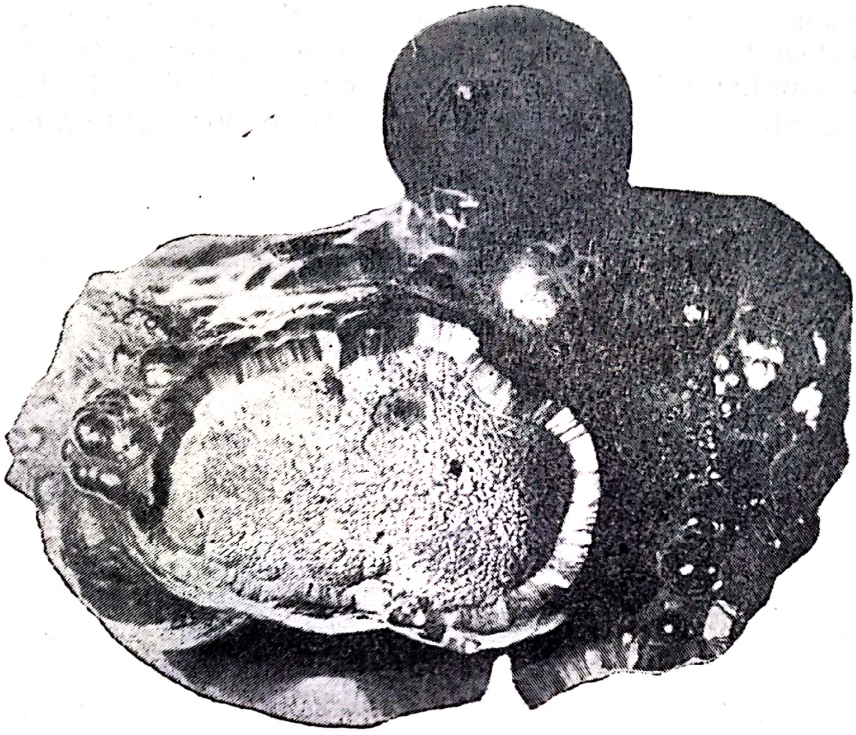


Fig. 180. Glaskopf limonitic; în spărtură se recunoaşte structura fibro-radiară, recristalizată (Ghelar, regiunea Hunedoara).

4. Concreşteri regulate între cristale de minerale diferite

Pînă acum s-au luat în considerare numai asociaţiile regulate dintre indivizii cristalini ai unei singure specii minerale. Se cunosc însă destul de numeroase exemple de concreşteri regulate între cristale ce aparţin la specii minerale diferite. Aceste concreşteri se fac în aşa fel, încît totdeauna anumite elemente de simetrie ale unui mineral se aşază paralel cu anumite elemente de simetrie ale altui mineral, cele două cristale concrescute putînd face parte din clase şi chiar din sisteme cristalografice deosebite. Condiţia este ca structura planelor reticulare ce se suprapun prin concreştere să fie analogă şi constantele cristalografice ale substanţelor concrescute să fie foarte apropiate.

Acest fenomen se numeşte *epitaxie*.

Un exemplu clasic este concreşterea orientată între salpetru ($NaNO_3$) şi calcit; introducînd un romboedru de calcit într-o soluţie suprasaturată de salpetru, aceasta depune romboedrii de salpetru în poziţie paralelă pe feţele şi muchiile romboedrului de calcit, rapoartele lor axiale fiind foarte apropiate şi reţelele lor romboedrice fiind foarte asemănătoare:

$$\text{calcit } a:c = 1:0{,}8543;\ a_0 = 6{,}36\ \text{Å};\ \alpha = 46°6'$$

$$\text{salpetru } a:c = 1:0{,}8297;\ a_0 = 6{,}32\ \text{Å};\ \alpha = 47°15'.$$

De asemenea, există minerale cu totul diferite, și ca formulă chimică și ca sistem cristalografic, și care totuși apar totdeauna concrescute într-un anumit fel, ca, de exemplu: *albitul* și *ortoza*, deși cu simetrie diferită, triclinică, respectiv monoclinică, se întîlnesc adesea în natură concrescute după fața (110)

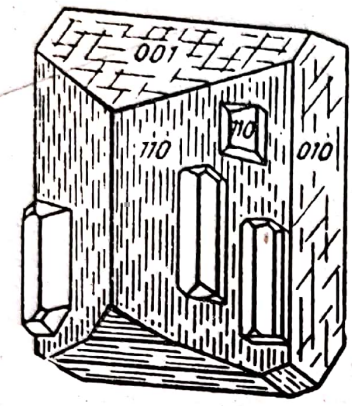


Fig. 181. Concreștere regulată de albit pe fața (110) a ortozei.

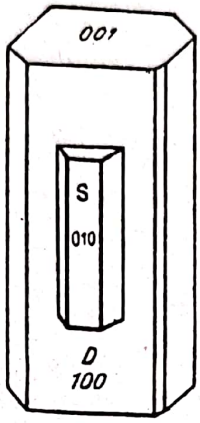


Fig. 182. Concreștere regulată de staurolit (S) pe fața (100) a distenului (D).

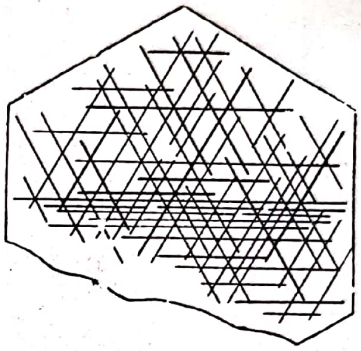


Fig. 183. Ace de rutil concrescute într-o foiță de biotit (sagenit).

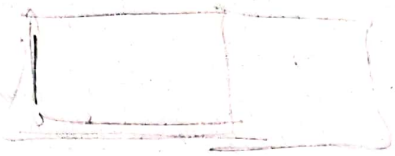
și cu muchia [001] paralele între ele (fig. 181). Aceasta se explică prin marea asemănare a constantelor lor cristalografice:

albitul $a:b:c = 1{,}6335:1:0{,}5577$; $\alpha = 94°3'$; $\beta = 116°29'$; $\gamma = 88°9'$
ortoza $a:b:c = 0{,}6586:1:0{,}5558$; $\alpha = 90°$; $\beta = 116°7'$; $\gamma = 90°$.

Alte exemple: distenul triclinic și staurolitul rombic (fig. 182), rutilul pătratic și oligistul hexagonal, rutilul pătratic și biotitul monoclinic. Acest din urmă caz se observă adesea la microscop în secțiuni subțiri de biotit. Într-o foiță de biotit cu contur hexagonal se observă adesea o rețea de fire subțiri de rutil (numit sagenit) ce se întretaie la 60° și ale căror fire sînt totdeauna îndreptate perpendicular pe latura conturului pseudo-hexagonal al biotitului (fig. 183).

Scanned with OKEN Scanner

Cristalogeneza



A. Dezvoltarea cristalelor naturale şi modul lor de agregare

Aspecte morfologice regulate. Formele poliedrice ideale studiate pînă acum sînt rareori realizate în perfecţiunea lor geometrică la mineralele cristalizate întîlnite în natură. Astfel de cristale se numesc *idiomorfe*. Ele se pot forma numai în medii omogene şi izotrope, în care nu se produc acţiuni perturbatoare unilaterale, ca, de exemplu, în gelatine, mîluri, medii coloidale în general sau în soluţii liniştite.

Cristalele reale nu prezintă totdeauna forme poliedrice perfect ideale, încît simetria lor aparentă este diferită, de obicei mai scăzută decît aceea corespunzătoare clasei cristalografice din care fac parte. Aşa, de exemplu, cubul natural de pirită are adesea forma unui paralelipiped dreptunghiular cu simetrie rombică. Afară de aceasta, se mai observă că indivizii cristalini ai unui mineral diferă unii de alţii prin aspectul lor exterior, din cauză că feţele care îi limitează nu sînt totdeauna aceleaşi şi chiar feţele echivalente nu sînt totdeauna la fel dezvoltate. Cu toate aceste variaţii ale formei exterioare, reţeaua cristalelor rămîne totuşi ordonată.

Morfologia unui mineral este determinată de combinaţia de feţe care îmbracă mineralul* şi de felul de dezvoltare a acestor feţe, caracterizînd habitusul lui.**

Combinaţia de forme cristalografice simple poate fi foarte variată, ca, de exemplu: cub cu octaedru, cub cu dodecaedru romboidal, prismă cu pinacoid bazal, prismă cu bipiramidă etc. Din predominarea sau dezvoltarea mai puternică a unora din formele simple reiese aspectul morfologic, *habitusul* cristalului. Aşa, de exemplu, în combinaţia cub cu octaedru se poate deosebi un habitus cubic, octaedric sau cubo-octaedric, după cum predomină faţa de cub, faţa de octaedru sau ambele feţe în egală măsură. În funcţie de viteza cu care un cristal a crescut într-o direcţie sau alta, rezultă aspecte particulare care pot fi caracterizate ca:

---

* În tratatele germane se foloseşte termenul de *Tracht*, adică port, costum.
** În unele tratate franceze se foloseşte termenul *faciès* pentru *habitus*.

1) *habitus columnar*, la cuarț (fig. 184), turmalină; *prismatic*, la amfiboli, cu fețele de prismă bine dezvoltate, *acicular*; la stibină (fig. 185), rutil; *fibros*, la azbestul de amfiboli sau de crisotil (fig. 186), cînd fețele de prismă sînt foarte alungite într-o direcție;

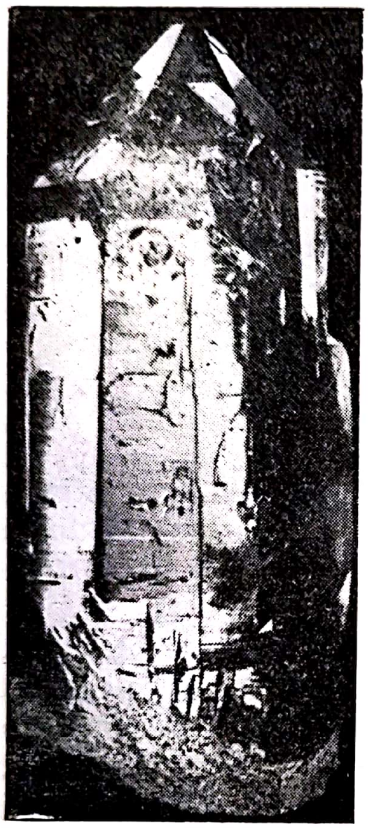


Fig. 184. Habitus columnar la cuarț.

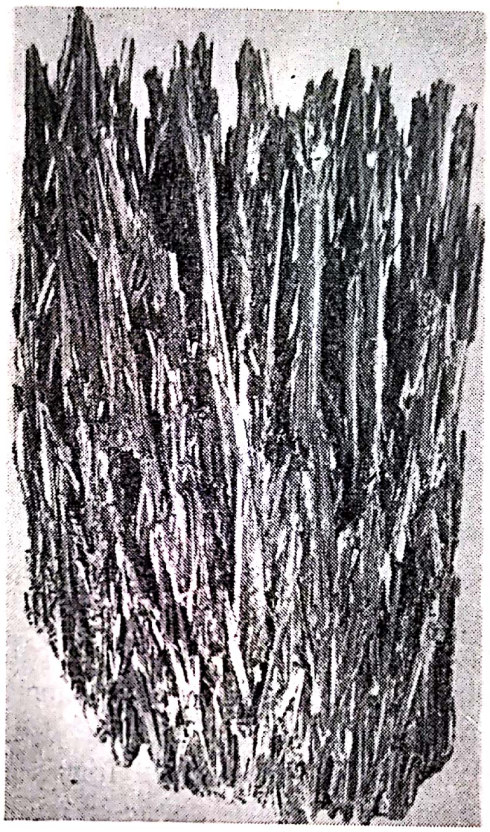


Fig. 185. Habitus acicular la stibină (Baia-Sprie, regiu nea Maramureș).

2) *habitus tabular*, la baritină (fig. 187), sanidină, mică, cu cristale în formă de plăci mai groase; *lamelar*, în plăci subțiri la mice (fig. 188), clorite, caolinuri, cînd predomină perechea de fețe a unui pinacoid, cristalul dezvoltîndu-se puternic în două direcții;

3) *habitus izometric*, caracterizat printr-o dezvoltare egală în toate direcțiile a diferitelor fețe ale cristalului, ca, de exemplu, în sistemul cubic la magnetit, pirită, galenă, granați, fluorină etc. sau la sistemul romboedric la carbonați.

Morfologia unui mineral variază nu numai de la un individ cristalin la altul, ci, în general, și de la o localitate la alta, de la un zăcămînt la altul. Studiind combinația de forme și habitusul unui mineral, un mineralog poate preciza de multe ori localitatea de unde provine un mineral.

Exemple splendide pentru variația formelor poliedrice ale unui mineral sînt la calcit, unde se cunosc sute de forme, determinate prin combinații în care predomină uneori scalenoedrul, alteori un romboedru sau, în fine, prisma hexagonală (v. fig. 65).

Scanned with OKEN Scanner

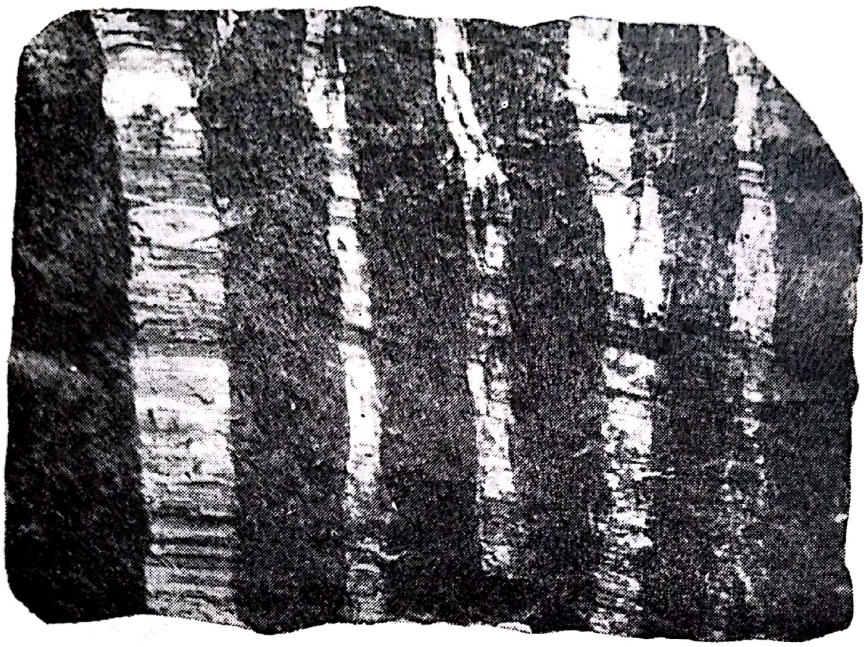


Fig. 186. Habitus fibros: azbest de crisotil (Eibental, Dealul Potcoava, regiunea Banat).

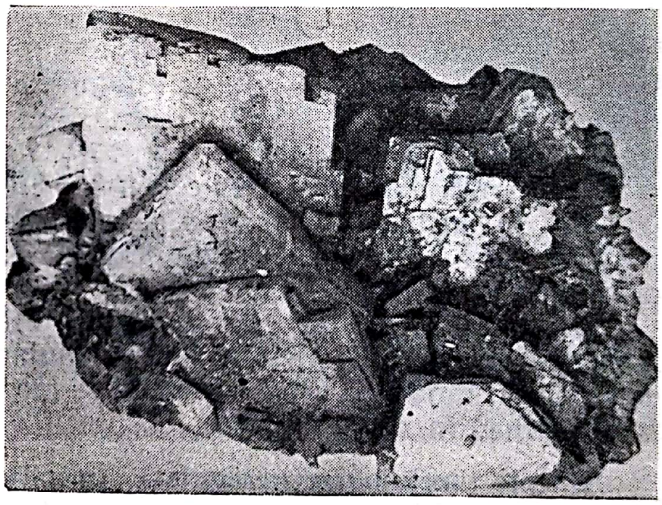


Fig. 187. Habitus tabular la baritină (Baia-Sprie, regiunea Maramureș).

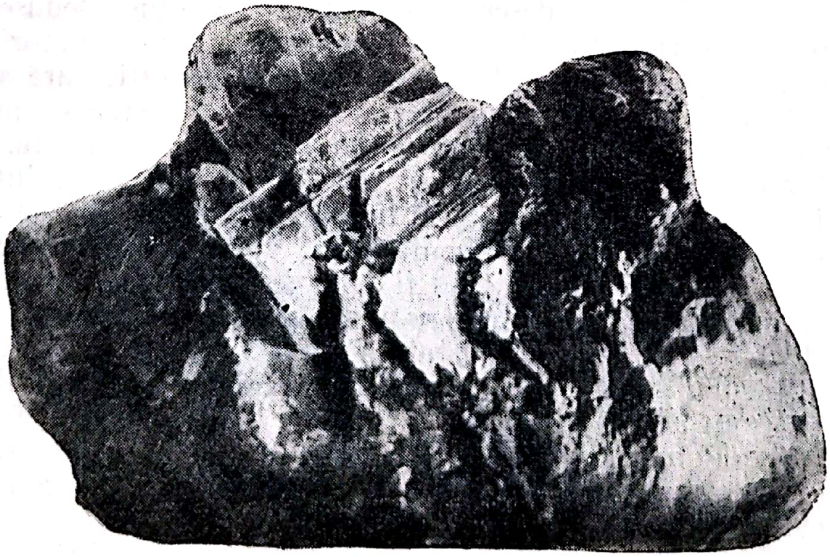


Fig. 188. Habitus lamelar la muscovit (Voineasa, Munții Lotrului, regiunea Argeș).

Scanned with OKEN Scanner

Un alt exemplu este feldspatul potasic (monoclinic). Acesta poate apărea sub forma numită *adular*, cu feţele de prismă verticală (110), baza (001) şi pinacoidul transversal posterior ($\bar{1}01$); rar se observă şi pinacoidul lateral, slab dezvoltat. Această formă poate avea uneori un aspect de romboedru, şi atunci se confundă uşor cu calcitul, cu care se află adesea asociat (fig. 189, *a*).

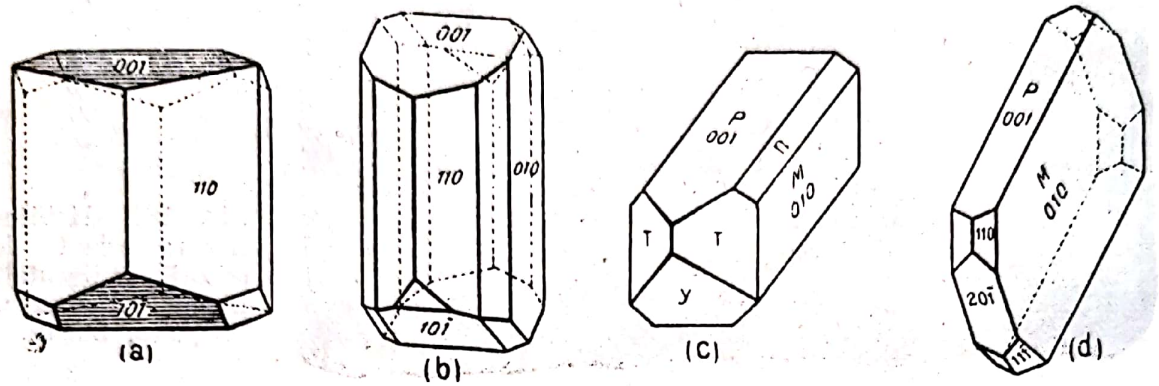


Fig. 189. Habitusurile feldspatului potasic:
a — adularul; *b*, *c*, — ortoza comună, prismatică; *d* — sanidină, tabulară.

O altă formă de feldspat potasic este *ortoza comună*, la care, între altele, predomină feţele (110), (001) şi (010). Ortoza are un habitus prismatic, avînd feţele din zona verticală bine dezvoltate (fig. 189, *b*). La ortoză se mai observă un habitus alungit după axa *X* cu cele două feţe (001) şi (010), egal de dezvoltate. Cristalul ia un habitus aproape pătratic (fig. 189, *c*). În fine, dacă faţa *M* (010) sau faţa *P* (001) sînt foarte dezvoltate, atunci apare un habitus tabular, formă numită *sanidină*, (fig. 189, *d*).

Cele 3—4 forme sub care poate cristaliza feldspatul potasic iau naştere, în natură, în condiţii diferite. Astfel, adularul cristalizează din soluţii hidrotermale, pe crăpături, ortoza comună se formează în rocile eruptive intrusive, iar sanidina, în rocile efuzive.

Aspecte morfologice neregulate. În natură, dezvoltarea cristalelor nu este totdeauna cea ideală, aşa cum au fost descrise poliedrele cristaline, deduse prin considerarea legilor geometrice stabilite ca o consecinţă a unei structuri reticulare strict ordonate. Se întîmplă, de obicei, ca în structura reticulară a cristalelor naturale să intervină unele neregularităţi care fac ca reţeaua să nu fie perfect omogenă şi care se manifestă la suprafaţa cristalului prin mici neregularităţi cauzate de o uşoară înclinare a unei porţiuni de pe faţa cristalului în raport cu restul feţei, ceea ce face ca faţa să nu fie perfect netedă. Aceasta se explică prin faptul că paralelipipedele elementare ale reţelei cristaline nu sînt totdeauna perfect paralele între ele, putînd fi uşor dislocate unele faţă de altele chiar din timpul creşterii. În felul acesta, reţeaua cristalului este împărţită în bucăţi sau blocuri de dimensiuni celulare sau de dimensiuni mari, pluricelulare, aşezate nu tocmai perfect paralel unele cu altele, dînd aspectul unei structuri în mozaic, unui *cristal mozaicat*. Un cristal real ar fi deci, în cazul general, o asociaţie de mici indivizi cristalini identici, concrescuţi aproape paralel între ei. Ideea unei asemenea concreşteri de părticele omogene a fost emisă încă din 1870 de cristalograful M. V. Erofeev.

Urmărind ideea de aproape și variind pozițiile părților omogene, se pot deduce și alte aspecte în aparență neordonate, care sînt consecința unor „deficiențe de creștere" încă din domeniul dimensiunilor celulare. Prin devieri inițiale din poziția perfect paralelă a micilor blocuri cristaline se ajunge la aspectele de *răsucire spirală* a unor agregate de cristale de cuarț (fig. 190) sau a unor vermiculite (concreșteri răsucite), sau, prin favorizarea creșterii

Fig. 190. Concreșteri răsucite de cristale de cuarț.

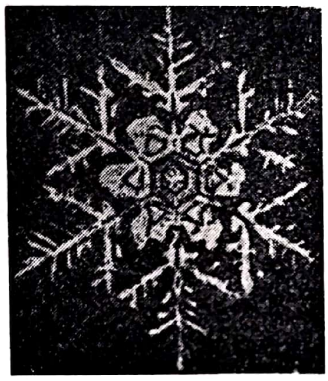


Fig. 191. Cristale scheletice: steluțe de zăpadă.

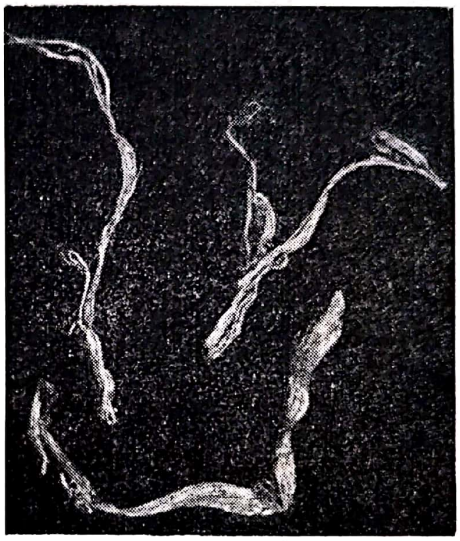


Fig. 192. Cristale filiforme de argint (Kongsberg, Norvegia).

în direcția unor muchii ale celulelor inițiale, a căror orientare nu a fost de la început perfect paralelă, poate porni o creștere ramificată care, prin accentuare, dă naștere la *cristale scheletice*, cum sînt, de exemplu, steluțele de zăpadă (fig. 191). Creșterea excesivă în direcția muchiilor sau vîrfurilor poate da naștere la forme cu totul neregulate, cum sînt *cristalele filiforme* sau în formă de *sîrmă* la argint (fig. 192), *cristalele în formă de plăci*, *table*, *mușchi* etc. la aur (fig. 193), *cristale arborescente* la cupru (fig. 194), *eflorescențele* în formă de mușchi sau de puf la săruri solubile (sulfați hidratați, cloruri etc.), în fine, formațiile cu aspecte de ramuri și frunze foarte divizate, numite *dendrite* (fig. 195, *a*, *b*,), cum apar unele metale native sau infiltrațiile de hidroxizi de mangan pe clivaje, plane de stratificație sau fisuri foarte fine, ori florile de gheață ce se formează pe geamuri în iernile geroase.

Agregate de cristale. După spațiul disponibil în care cresc, cristalele pot să se dezvolte mai mult sau mai puțin libere în geode și druze, îmbrăcînd forme apropiate de formele ideale (hipidiomorfe) sau formează agregate granulare fără forme proprii (xenomorfe, allotriomorfe). Dacă cristalele pot fi distinse cu ochiul liber, agregatul este fanerocristalin, iar dacă cristalele nu pot fi deosebite decît cu ajutorul microscopului, agregatul cristalin este afanitic sau compact, microcristalin sau chiar criptocristalin.

Scanned with OKEN Scanner

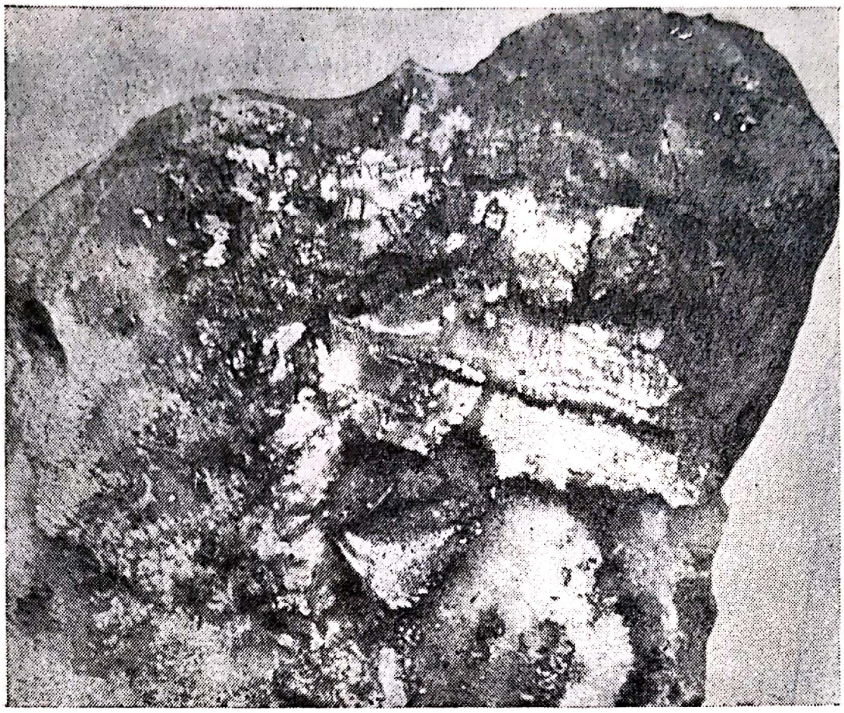


Fig. 193. Cristale de aur în formă de plăci (Brad, mina Musariu, regiunea Hunedoara).

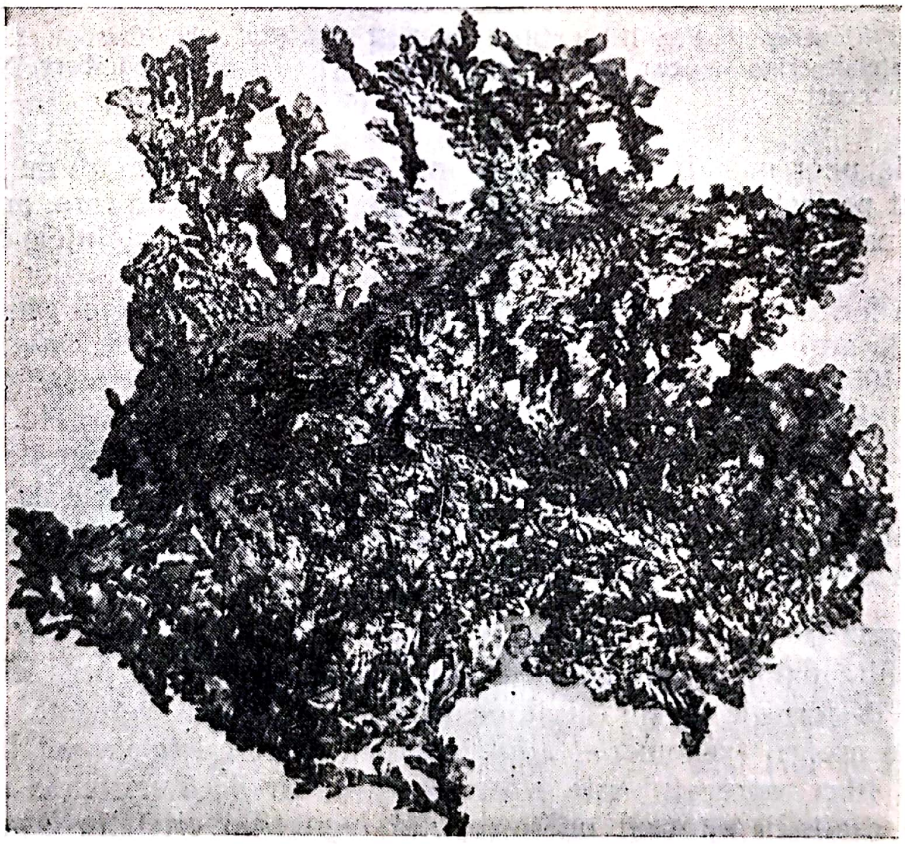
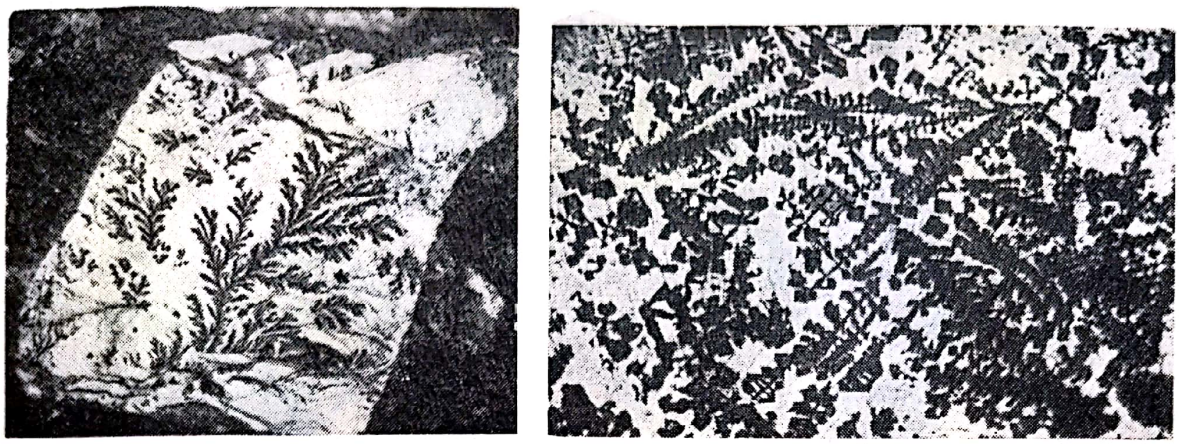


Fig. 194. Cristale arborescente de cupru (Coro-Coro, Bolivia).

Scanned with OKEN Scanner



(a) (b)

Fig. 195. Exemple de dendrite:
a — dendrite de oxizi de mangan pe un fragment de cochilie de lamelibranchiate (Petroșani, regiunea Hunedoara); *b* — dendrite de magnetit în piroxeni (masă sintetică).

După forma mineralelor, agregatele cristaline pot fi granulare, bacilare, fibroase, foioase, lamelare și solzoase; după modul de aranjare a mineralelor, se disting agregate paralele, radiare (fig. 196), în formă de snopi.

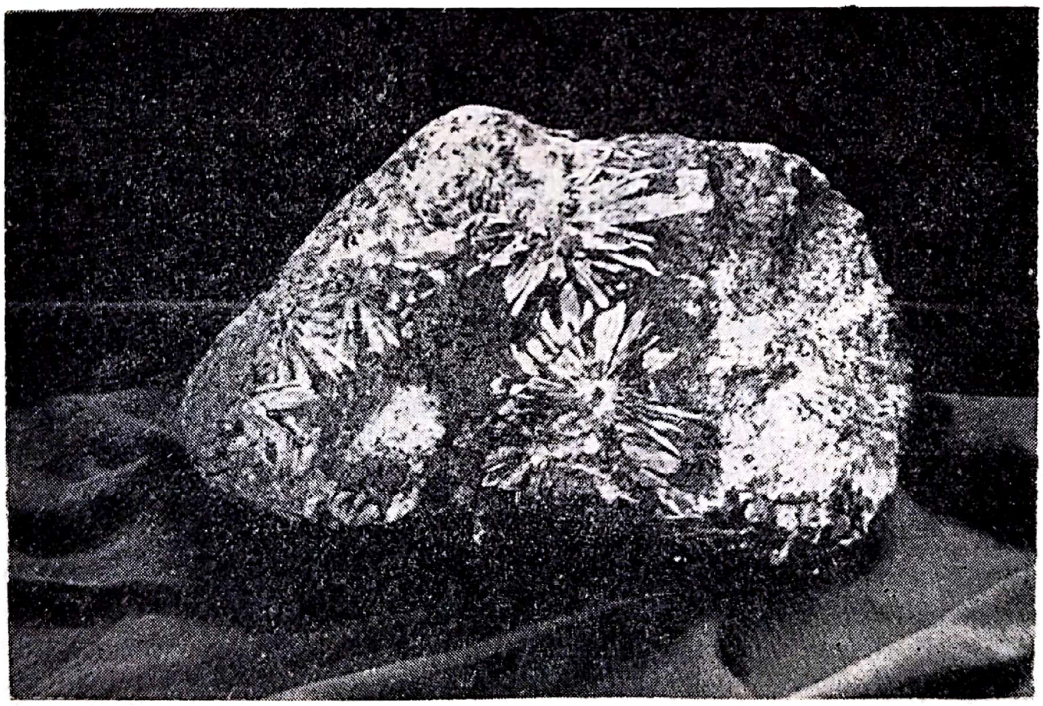


Fig. 196. Agregate radiare de diopsid (Ocna-de-Fier, mina Terezia, regiunea Banat).

Prin cristalizarea formațiilor coloidale rezultă agregate concreționare cu forme rotunde (fig. 197), stalactitice, stalagmitice, reniforme, în formă de ciorchine, cu structuri concentrice și fin radiare. Tot din medii coloidale rezultă și agregatele porodine, pulverulente și pământoase, de obicei amorfe.

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 197. Agregate concreţionare mamelonare de sferosiderit (Baia-Mare, regiunea Maramureş).

B. Creşterea cristalelor

Forma cristalografică pe care o îmbracă mineralele în natură este în primul rînd o consecinţă a structurii lor interne. Variaţiile aspectelor morfologice pe care le prezintă foarte adesea mineralele cristalizate în diferitele lor iviri sau zăcăminte rezultă din acţiunea combinată a energiilor interne şi a influenţei condiţiilor fizico-chimice ale mediului în care s-au format cristalele, în timpul creşterii acestora. Pentru a înţelege cauzele care au produs aceste variaţii morfologice, va trebui cunoscut mai adînc fenomenul cristalizării şi apoi studiaţi factorii externi capabili să influenţeze creşterea cristalelor şi să determine morfologia lor.

Cristalizarea este un proces de solidificare prin care materia fluidă şi amorfă cu structura confuză trece în stare cristalină, cu structura reticulară şi cu forme poliedrice, deci cu proprietăţi vectoriale discontinue.

Aşa cum s-a mai arătat, deosebirea între materia amorfă şi materia cristalină se evidenţiază mai ales prin felul cum se face solidificarea lor.

La substanţele amorfe, trecerea din starea fluidă în starea solidă este un fenomen continuu. Aşa, de exemplu, sticla topită, prin răcire treptată, devine mai vîscoasă şi mai consistentă pînă se solidifică, păstrîndu-şi omogenitatea confuză pe care o avea în starea lichidă. Dacă se reprezintă acest fenomen într-o diagramă pe a cărei ordonată se înseamnă temperaturile, iar pe abscisă timpul, se obţine o curbă continuă (fig. 198, *a*).

La mediile cristaline, din contră, acesta este un fenomen discontinuu; cristalele apar brusc. Dacă se reprezintă fenomenul cristalizării printr-o diagramă, cu temperaturile pe ordonată şi timpul pe abscisă, se obţine o curbă frîntă, ca aceea reprezentată în figura 198, *b*. În această diagramă porţiunea *AB* reprezintă răcirea lichidului. Temperatura ajungînd la punctul de soli-

dificare, apar brusc primele cristale; ea rămîne constantă pînă se termină cristalizarea întregului lichid, reprezentată prin porțiunea *BC* a curbei. Răcind apoi mai departe solidul format, curba urmează porțiunea *CD*. Acesta este modul normal de solidificare a fluidelor.

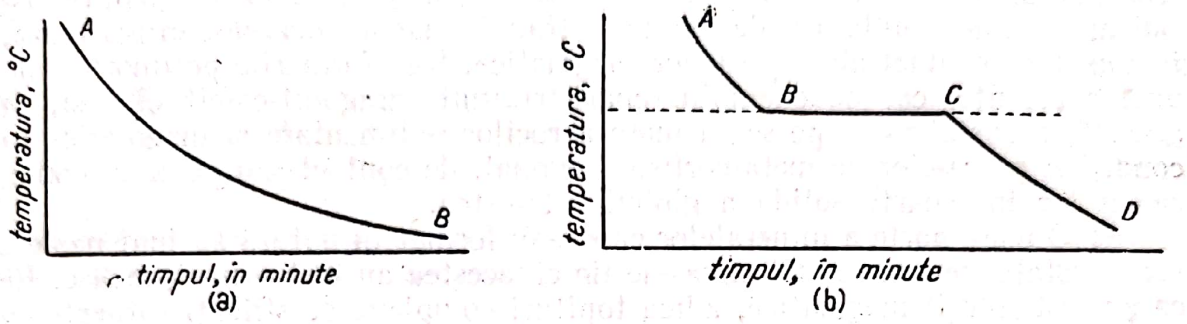


Fig. 198. Aspectul curbei de solidificare:
a — substanțe amorfe; *b* — cristale.

Obișnuit, o substanță minerală poate cristaliza din starea lichidă, din propria ei topitură sau dintr-o soluție, din starea gazoasă sau de vapori, prin sublimare, și chiar din starea solidă, fie prin cristalizarea substanțelor amorfe, fie prin recristalizarea din altă stare cristalină.

1) Cristalizarea unei substanțe din topitura proprie are loc la o temperatură bine determinată, numită temperatura de solidificare sau de topire, care depinde de presiune. Așa se produc în industrie obiectele metalice și multe produse chimice.

2) Prin sublimare, adică prin trecerea unei substanțe direct din starea gazoasă în starea cristalizată, se formează destul de rar cristale în natură. Acest fenomen se observă, mai ales, în regiunile vulcanice, pe crăpăturile craterelor, unde se observă cruste albe, gălbui, portocalii, formate din cloruri de Na, de K, de NH_4, de Fe, din sulf, realgar, blendă, galenă, pirită etc. Tot așa se produce chiciura din ceață și florile de gheață pe geamuri, în iernile geroase.

În laborator, se observă, adesea, eflorescențe de clorură de amoniu pe borcane și pe nișe, iar în industrie se separă prin sublimare, unele substanțe, cum sînt: iodul, naftalina etc.

Mineralele formate din propria lor topitură sau din starea lor gazoasă nu sînt numeroase în natură.

3) Formarea cristalelor din starea amorfă se observă la sticlele vulcanice, care cu timpul se devitrifică, dînd naștere la forme embrionare de cristale, numite *cristalite*. Acestea au forme globulare, bacilare, fibrilare, uneori formează agregate radiar-fibroase, numite *sferolite*.

Din starea amorfă mai pot proveni agregate cristalizate prin cristalizarea formațiilor coloidale, prin îmbătrînirea gelurilor. Astfel, sînt de menționat: „glaskopf"-urile de limonit și de hematit, de piroluzit, de sferosiderit etc., cu structură cristalină fibro-radiară.

Mai răspîndită este *recristalizarea* unor substanțe deja cristaline sub influența acțiunilor mecanice, trepidații sau lovituri dirijate, ca, de exemplu, la metale; obiecte de fier fin cristalizate pot fi astfel recristalizate cu bobul

mare. Tot astfel, prin tratament termic, încălzire puternică, unele metale fin granulare pot recristaliza chiar monocristalin, ca, de exemplu, fierul, cuprul, wolframul, aluminiul etc.

De asemenea, sub influenţa variaţiilor de temperatură şi de presiune, în scoarţa globului pot avea loc procese de transformare metamorfică prin recristalizare în stare solidă, ca, de exemplu, transformarea calcarelor în marmură, în zonele de contact ale topiturilor magmatice, transformările polimorfe ale unei substanţe, ca, de exemplu, cuarţ-tridimit, aragonit-calcit etc., şi, în general, recristalizarea pe scară mare a rocilor sedimentare şi magmatice în condiţiile proceselor de metamorfism regional, de contact sau chiar dinamic, ce au loc în scoarţa solidă a globului terestru.

4) O mare parte a mineralelor care s-au format în natură au luat naştere prin cristalizare din soluţii omogene fie că acestea au fost soluţii apoase, fie că au fost soluţii magmatice, adică topituri complexe de silicaţi saturate cu vapori şi gaze.

Astfel s-au format depozitele de gips, de sare gemă, de săruri de potasiu şi magneziu şi alte săruri solubile prin precipitare din lacuri şi lagune marine, pe de o parte, şi majoritatea rocilor magmatice şi a mineralelor pegmatitice şi hidrotermale, pe de altă parte.

Condiţii de cristalizare din soluţii. Pentru ca o substanţă să cristalizeze dintr-o soluţie, trebuie ca această soluţie să fie saturată cu acea substanţă. În acest caz, se stabileşte un echilibru între soluţie şi substanţa dizolvată, care nu este altceva decît concentraţia de saturaţie sau solubilitate a substanţei dizolvate. Această concentraţie de saturaţie variază foarte mult cu temperatura, presiunea şi compoziţia soluţiei, cu dimensiunea granulelor, cu structura internă (aragonitul este mai solubil decît calcitul), precum şi cu natura substanţelor dizolvate în aceeaşi soluţie.

La unele substanţe solubilitatea creşte încet cu temperatura, ca, de exemplu: un litru de apă poate dizolva următoarele cantităţi de NaCl cu variaţia temperaturii:

la 0°..... 356 g
la 50°..... 367 g
la 100°..... 391 g

La alte substanţe, solubilitatea poate varia mult mai mult, ca, de exemplu, la KNO_3 un litru de apă poate dizolva:

la 0°..... 133 g
la 30°..... 460 g
la 100°.....2 460 g

Solubilitatea unor substanţe scade cu ridicarea temperaturii. Aşa este $CaCO_3$, care este mai puţin solubil în apă curată; la cald, în schimb, solubilitatea lui creşte în prezenţa bioxidului de carbon, ceea ce reiese din tabela 6.

Mărimea granulelor unei substanţe poate de asemenea influenţa solubilitatea ei. Aşa, de exemplu, un litru de apă la 25°C poate dizolva 2,085 g de gips în granule de 0,004 mm diametru şi 2,476 g dacă diametrul granulelor scade la 0,0006 mm.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 6

Variația solubilității $CaCO_3$ în mg/l apă

Temperatura °C	Presiunea CO_2 în soluție, în at				
	1.10–4	2.10–4	3.10–4	5.10–4	10.10–4
0°	65	82	94	112	142
10°	50	63	73	86	110
20°	40	50	58	69	87
30°	32	41	47	56	71

Prezența unei substanțe străine în soluție poate modifica mult solubilitatea unei alte substanțe. De exemplu, solubilitatea KCl scade în prezența NaCl și viceversa:

la 18°,8 în 100 părți de apă se dizolvă 34,3 părți KCl,

la 18°,8 în 100 părți de apă se dizolvă 36 părți NaCl,

la aceeași temperatură soluția saturată în cele două săruri conține respectiv 29,9 KCl și 15,7 NaCl. Acest fapt are o importanță foarte mare în determinarea succesiunii de cristalizare a sărurilor din apa concentrată a lacurilor și lagunelor marine.

Dacă se ridică temperatura, soluția devine, în general, nesaturată, și o nouă cantitate a substanței va putea intra în soluție, încît eventualele cristale formate la temperaturi mai joase pot fi redizolvate.

Dacă scade temperatura, atunci o soluție din nesaturată poate deveni saturată, deoarece la temperaturi mai joase concentrația de saturație este de obicei mai mică. În condițiile acestea, prin răcirea soluției, o substanță dizolvată poate ajunge concentrația de saturație și poate cristaliza. În felul acesta au luat naștere mari cantități de minerale, și anume mineralele rocilor magmatice și mineralele zăcămintelor metalifere, în general.

Concentrația de saturație poate fi atinsă și prin evaporarea solventului sau prin volatilizarea componentelor volatile din soluție. Prin evaporare se formează depunerile chimice din lagune, zăcămintele de sare și de săruri delicvescente (cloruri, sulfați etc.), iar prin volatilizarea componentelor ușor volatile ale unei soluții de origine magmatică se formează mineralele din pegmatite și din aureola de contact a rocilor eruptive.

Sînt însă cazuri cînd o substanță nu cristalizează, chiar dacă condițiile exterioare de cristalizare sînt îndeplinite. Atunci acea substanță este în echilibru nestabil, sau în echilibru labil față de dizolvant, echilibru ce se poate totuși menține un timp oarecare. Acesta este cazul soluțiilor suprasaturate și al topiturilor subrăcite.

În diagrama reprezentată în figura 199 sînt arătate condițiile de cristalizare a unor soluții apoase de $NaNO_3$ în funcție de temperatură și concentrație.

Curba AA', numită *curba de solubilitate*, reprezintă condițiile de echilibru între *soluția nesaturată* și cristalele de $NaNO_3$. Prin răcirea unei soluții nesaturate de $NaNO_3$ de compoziție X, soluția se concentrează treptat pînă atinge

concentrația de saturație reprezentată prin intersecția C a liniei de răcire a soluției X cu curba de solubilitate. În acest moment poate începe separarea cristalelor de $NaNO_3$. Experiența arată însă că nu începe formarea cristalelor chiar dacă temperatura scade sub punctul C. În aceste condiții de subrăcire, soluția este *suprasaturată metastabilă* și nu cristalizează decît dacă este forțată prin introducerea unui cristal de $NaNO_3$. Continuînd răcirea, se atinge în punctul D curba BB', numită *curba de suprasaturație*, de-a lungul căreia sînt proiectate condițiile de cristalizare spontană a substanței $NaNO_3$ și care delimitează domeniul soluțiilor suprasaturate metastabile de domeniul *soluțiilor labile*, care cristalizează spontan la cea mai mică atingere sau lovire. Soluțiile suprasaturate pot fi păstrate în vase ermetic închise multă vreme; cu timpul însă începe cristalizarea.

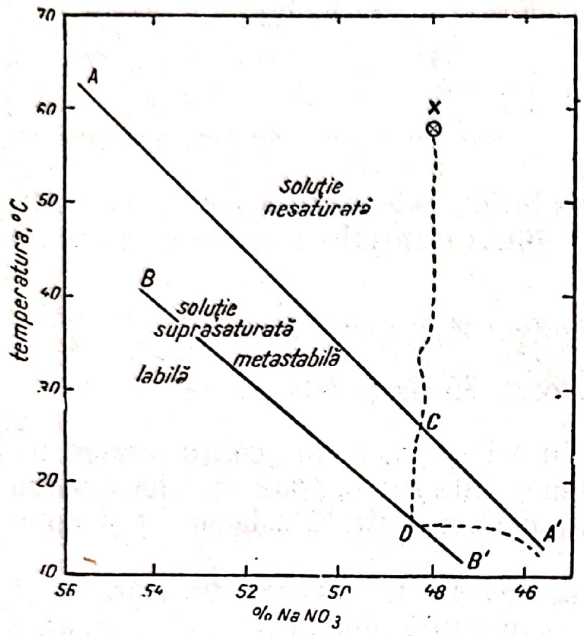


Fig. 199. Condițiile de cristalizare a soluției de $NaNO_3$ în funcție de temperatură și concentrație:

AA' — curba de solubilitate; *BB'* — curba de suprasaturație; *C* — punctul de cristalizare în condiții de saturație a soluției; *D* — punctul de cristalizare spontană în condiții de suprasaturație a soluției.

Una din cauzele pentru care aceste soluții nu cristalizează este mai ales viscozitatea lichidului, care crește pe măsură ce temperatura scade. Cu cît viscozitatea lichidului este mai mare, cu atît puterea de cristalizare a substanței respective este mai scăzută, din cauza scăderii posibilității de deplasare a particulelor din soluție. Dacă o topitură cu viscozitatea mare este răcită brusc, topitura nu mai poate cristaliza, ci se solidifică sub formă de sticlă. Așa s-au format sticlele vulcanice (obsidianul, retinitul), prin răcirea rapidă a unei lave acide foarte vîscoase. Exemple de substanțe foarte frecvente în natură și a căror topitură curată e foarte vîscoasă sînt silicea și silicații aluminoși alcalini. Cristalizarea unor astfel de topituri este înlesnită prin prezența unor anumite substanțe volatile, care măresc fluiditatea topiturii.

În cazul unei soluții suprasaturate metastabile, cristalizarea soluției poate fi provocată prin adaosul unui „germene" cristalin, adică a unei părticele foarte mici de cristal. Experiențele făcute au dovedit că acest germene de cristal va trebui să aibă o anumită mărime (de ordinul submicronilor, între 10^{-9} și 10^{-12} cm) ca să poată provoca cristalizarea, mărime care în tot cazul corespunde la mai multe milioane de atomi.

Formarea germenilor cristalini. Începutul cristalizării nu poate fi deocamdată studiat, din cauza micimii extreme a primelor cristale formate. Experiențele arată însă că în soluțiile slab suprasaturate este o puternică tendință de asociere a atomilor și ionilor substanței dizolvate în molecule și în

dipoli* care încep să se organizeze în complexe de atomi, ioni sau molecule legate în catene sau grupări așezate simetric. În felul acesta, soluția suprasaturată, înaintea pornirii procesului de cristalizare, prezintă o structură internă orientată cu formații mari de particule organizate structural și care se precipită brusc din soluție cu dimensiuni submicroscopice, formînd un prim edificiu cristalin cu structură reticulară, pe care-l numim *germene cristalin*. În jurul acestui germene se orientează particulele asociate în dipoli și complexe ionice și se dirijează spre cristal în virtutea cîmpului de forță electric ce se formează în jurul acestuia. Prin adăugarea de noi atomi sau ioni, acești germeni cristalini își măresc volumul și-și continuă creșterea, avînd tendința foarte puternică de a se limita prin fețe plane, încît la urmă dau naștere unui poliedru cristalin convex.

Numărul de germeni care se formează în unitatea de timp (1 s), pe unitatea de volum (1 cm^3) este o măsură a puterii sau a vitezei de cristalizare a substanței respective. Această viteză de cristalizare este mare cînd vor apărea în soluție numeroși germeni, adică numeroase centre de cristalizare. În cazul acesta, iau naștere o sumedenie de cristale mici, care se împiedică unul de altul în timpul creșterii. Rezultatul este că se va forma un agregat de cristale mărunte (de exemplu, mineralele din aplite). Dacă viteza de cristalizare este mică, prin urmare numărul de centre de cristalizare este restrîns, atunci cristalizarea se face încet, iar rezultatul este că se vor forma cristale puține, dar bine dezvoltate (de exemplu, mineralele din pegmatite și unele filoane metalifere).

Viteza de cristalizare a unei substanțe este condiționată, pe de o parte, de iuțeala de evaporare și de răcire, pe de altă parte, de viscozitatea soluției sau topiturii din care cristalizează acea substanță. Astfel, dacă răcirea sau evaporarea unei soluții se face repede, atunci concentrația de saturație a acestei soluții este mai repede atinsă și se vor naște numeroși germeni cristalini. Din contră, dacă starea de saturație este atinsă prin evaporare sau răcire lentă, sau dacă soluțiile sînt vîscoase, atunci se formează puține centre de cristalizare.

Forma echilibrată a cristalelor. În timpul creșterii sale, germenul cristalin este supus la variații alternative de temperatură; își ajustează forma sa prin dispariția unor fețe și dezvoltarea altora, tinzînd în felul acesta la realizarea unei *forme echilibrate*. Această formă este caracterizată printr-un număr mic de fețe pentru formarea cărora s-a consumat cantitatea cea mai mică de energie superficială. Se notează cu σ cantitatea de energie necesară pentru formarea unității de suprafață ce desparte cristalul de soluția sa saturată — numită constanta capilară sau tensiunea superficială a sistemului cristal-soluție. Ea variază cu direcția în cristal, și cu suprafața s a feței respective a cristalului; produsul σs este energia superficială a unei fețe de cristal, iar suma energiilor superficiale a tuturor fețelor unui poliedru cristalin este energia de suprafață totală a cristalului, care la un cristal echilibrat trebuie să fie minimă pentru un volum constant:

$$E = \sigma_1 s_1 + \sigma_2 s_2 + \sigma_3 s_3 + \ldots + \sigma_n s_n = \Sigma (\sigma s) = \text{minim}.$$

* Moleculă polarizată în care repartiția electronilor nu este uniformă: centrul de greutate al sarcinilor electrice negative nu coincide cu centrul de greutate al sarcinilor pozitive.

Scanned with OKEN Scanner

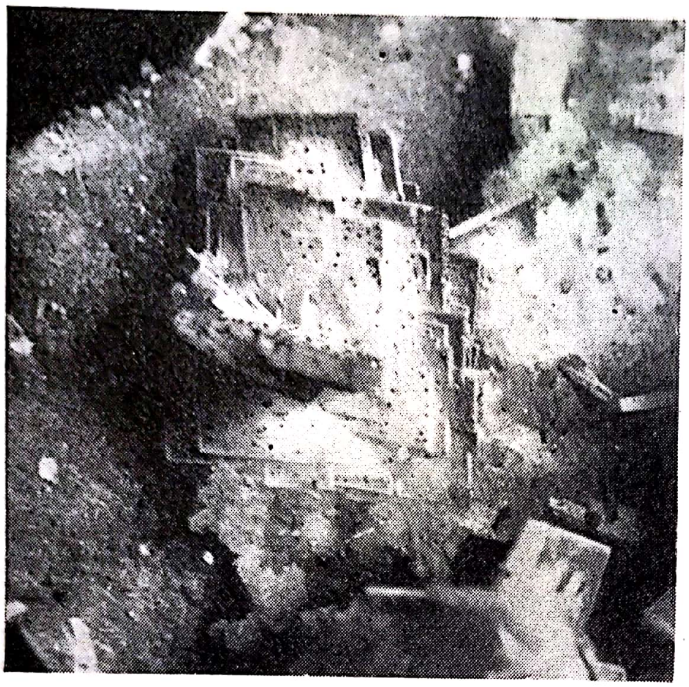


Fig. 200. Structuri zonare datorite creşterii prin deplasarea paralelă a feţelor la baritină (Brad, mina Musariu).

Această teorie emisă de P. Curie este inspirată din teoria capilarităţii elaborată de Gauss pentru lichide. Ea a fost criticată şi a fost admisă numai pentru cristale extrem de mici de către W. Gibbs şi mai recent de către alţi autori, care au arătat că influenţa energiei de suprafaţă în determinarea habitusului cristalelor mai mari este neglijabilă.

Căutînd să dezvolte teoria lui Curie şi introducînd noţiunea de viteză de creştere a feţelor măsurate pe normalele la feţe, G. V. Vulf admite că tensiunea superficială (constanta capilară) a diferitelor feţe de cristal ar fi proporţională cu viteza de creştere respectivă a lor.

Viteza de creştere a cristalelor. La cristalele naturale se observă uneori o structură zonară datorită unor pături diferit pigmentate sau diferit colorate, paralele cu feţele cristalului (fig. 200). De asemenea, experienţele de creştere a cristalelor din soluţii au arătat că forma poliedrică a cristalelor este rezultatul adăugirii de straturi noi de substanţă paralel cu feţele posibile sau existente ale cristalului. Din toate acestea rezultă că creşterea unui cristal se face prin translaţia paralelă a feţelor, adică propriu-zis prin creşterea feţelor sale.

S-a observat însă că grosimea straturilor de substanţă ce se depun pe feţele unui cristal în creştere nu este aceeaşi la toate feţele şi că deci translaţia diferitelor feţe ale unui cristal nu se face cu aceeaşi iuţeală, unele feţe crescînd mai repede, altele mai încet. Viteza de creştere a cristalelor variază cu direcţia, fiind egală în direcţii cristalografice echivalente şi diferită în direcţii neechivalente, în aceleaşi condiţii ale mediului de creştere. Această variaţie se face în mod discontinuu, de la o faţă la alta. Viteza de creştere este deci o proprietate vectorială discontinuă a materiei cristaline. Ea se măsoară pe normala la faţă şi este egală cu distanţa cu care s-a deplasat faţa în unitatea de timp.

Acestea rezultă din numeroase experienţe de creştere a cristalelor din soluţii, pornind unele de la nuclee mici de cristale, altele de la sfere tăiate din cristal.

Cristalograful G. V. Vulf a fost printre primii care au măsurat vitezele de creştere a feţelor la cristale, procedînd în felul următor: într-un recipient cilindric orizontal în continuă rotaţie în jurul axei sale, a lăsat să crească în continuare un nucleu de cristal incolor de sulfat de zinc şi de amoniu cu şase molecule de apă într-o soluţie uşor suprasaturată dintr-o sare asemănătoare, sulfatul feros de amoniu cu şase molecule de apă $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$, care

s-a depus pe nucleul incolor sub forma unui înveliș colorat și a măsurat grosimile stratelor colorate depuse pe fiecare față, raportate la o valoare luată ca unitate, grosimea pe față (20$\bar{1}$) (fig. 201).

Vulf a remarcat că în creșterea unei fețe trebuie deosebite două aspecte ale creșterii : dezvoltarea în direcții laterale a fețelor și creșterea lor în direcția normalelor la fețe, constatînd, de acord cu Bravais, că vitezele de creștere sînt invers proporționale cu densitatea reticulară a planelor cristalului, planele cu cea mai mare densitate reticulară, adică fețele cu creștere înceată rămînînd la urmă fețe de cristal.

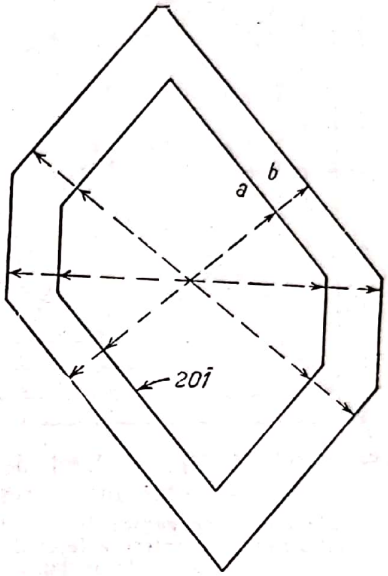


Fig. 201. Măsurarea vitezei de creștere a fețelor unui cristal incolor de sulfat de zinc într-o soluție colorată de sulfat feros de amoniu (metoda lui Vulf):
a — nucleul incolor; *b* — învelișul colorat.

Experiențele făcute cu nuclee de cristale sau cu sfere tăiate din cristale de alaun de potasiu și de sare gemă lăsate să crească în soluțiile respective suprasaturate au confirmat aceste vederi și au dus la concluzia că un cristal tinde să se limiteze cu fețe de creștere înceată și să ajungă la sfîrșit la o *formă finală* constantă, caracteristică acelui cristal pentru anumite condiții de temperatură și concentrație, indiferent de forma inițială cu care s-a pornit creșterea.

Astfel, alaunul de potasiu are ca formă finală octaedrul, indiferent dacă în stadiul inițial s-a pornit de la un nucleu octaedric sau de la un cub.

Experiențele lui D. N. Artemiev făcute cu sfere de alaun de potasiu de dimensiuni mici (5—10 mm diametru), tăiate dintr-un cristal mare, omogen, au arătat că la început apar pe sferă mici „subindivizi“ care dau la goniometru reflexe caracteristice fețelor (100), (111), (110), (211), (221) și dodecaedrul pentagonal (210), iar la început de tot chiar (321). Prin creșterea în continuare au rămas numai fețele de cub (100), de dodecaedru romboidal (110) și de octaedru (111). Aceleași rezultate s-au obținut și cu sfere de 8 mm diametru.

Experimentînd cu sfere de NaCl, apare în faza inițială fața de dodecaedru romboidal (110), care dispare repede rămînînd numai fețele (100), (111), și (102).

Dacă experiențele ar fi durat suficient de mult timp, alaunul ar fi rămas numai cu forma de octaedru și sarea gemă numai cu forma de cub.

Considerînd o secțiune printr-un cristal de sare gemă crescut în continuare pe o sferă din aceeași substanță, se observă că în direcțiile normale fețelor de cub se depune foarte puțină substanță, pe cînd în direcțiile imediat vecine se produce o depunere mai puternică, pînă se atinge suprafața corespunzătoare feței de cub, cînd depunerea scade brusc, avînd aceeași viteză ca și în direcția normalei la cub. În schimb, în direcția normalelor la fețele de dodecaedru romboidal se depune o cantitate mult mai mare de substanță, ceea ce determină și deplasarea mult mai rapidă a acestor fețe și micșorarea lor treptată pînă dispar, lăsînd loc la muchii. Fețele de cub se deplasează mai încet, în schimb se lărgesc în dauna fețelor (110), pînă le elimină complet pe acestea, rapoartele vitezelor de creștere ale acestor fețe fiind $v_{100} < v_{110}$ (fig. 202).

Pînă la urmă, cristalul a rămas înconjurat de feţe cu viteză de creştere mică care se lărgesc; acestea corespund în edificiul reticular la plane reticulare de densitate mare. Feţele cu viteză de creştere mare sînt *feţe virtuale*; ele apar la începutul cristalizării, dar se tot micşorează şi chiar dispar cu totul în timpul creşterii ulterioare a cristalului, fiind înlocuite prin muchii.

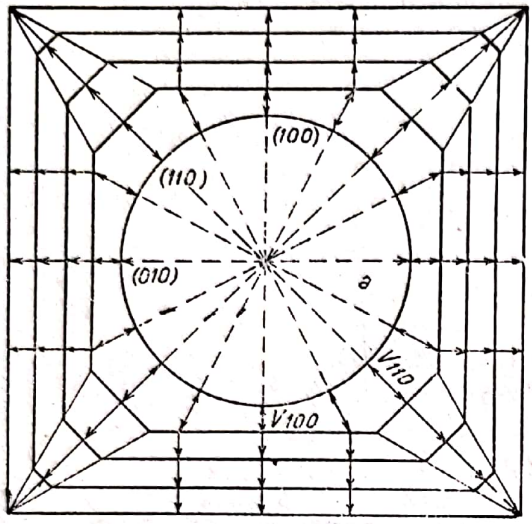


Fig. 202. Eliminarea feţei de dodecaedru romboidal ca o consecinţă a creşterii repezi: *a* — sferă de sare gemă; $V_{100} < V_{110}$ — raportul vitezelor de creştere a feţei de cub şi a feţei de dodecaedru.

Aşadar, la un cristal a cărui creştere s-a terminat, muchiile şi colţurile corespund la direcţiile de viteză de creştere maximă, pe cînd feţele corespund la direcţii în care viteza de creştere a fost minimă.

Determinînd valorile vitezelor de creştere în diferitele direcţii ale unui cristal, se poate construi grafic *suprafaţa de viteză de creştere* a substanţei respective. Această suprafaţă este caracterizată prin minime foarte accentuate în direcţia normalelor feţelor principale şi prin maxime în direcţii imediat vecine. Ea posedă întreaga simetrie a cristalului. Figura 7, *a* reprezintă suprafaţa de viteză de creştere a sării geme.

Dacă viteza de creştere a unei feţe ar fi constantă în tot timpul creşterii unui cristal, atunci s-ar obţine la o anumită mărime a cristalului un poliedru terminal înconjurat totdeauna de unul şi acelaşi complex de feţe, avînd totdeauna aceeaşi dezvoltare, s-ar obţine, cu alte cuvinte, o *formă invariantă*. Forma aceasta terminală poate da valoarea reală (absolută) a vitezei de creştere a unei feţe, măsurînd distanţa feţei de la centrul de cristalizare.

Indivizii cristalizaţi ai unei specii minerale provenind din diferite zăcăminte prezintă însă de multe ori forme destul de deosebite, caracterizate prin combinaţii de forme şi habitusuri diferite. Din studiile nenumărate care s-au făcut asupra cristalelor, reiese că la fiecare specie minerală există totdeauna un mic număr de feţe care determină forma cristalului şi cărora le corespund direcţii de creştere minimală, care sînt constante individuale ale speciei; dar ordinea de dezvoltare a acestor feţe poate varia de la un cristal la altul al unui mineral, aceeaşi faţă putînd fi uneori mai mare şi alteori mai mică, determinînd astfel habitusuri diferite; aceasta dovedeşte că *valorile absolute ale vitezei de creştere pot să varieze chiar pe aceeaşi direcţie*.

1. Factorii care determină forma cristalelor

Cauzele acestor variaţii sînt multiple şi sînt generate de condiţiile deosebite în care a avut loc cristalizarea. În primul rînd sînt de luat în considerare *condiţiile de concentrare a soluţiei* în timpul creşterii cristalelor şi

schimbările de concentrație ce survin ca o consecință a înnoirii soluției în jurul cristalului în timpul creșterii sale.

Astfel, vitezele relative de creștere a fețelor unui cristal variază cu viteza de depunere a substanței pe fețele cristalului, care este și ea funcție de gradul de suprasaturare și de viteza de evaporare a soluției.

Un exemplu edificator a fost dat de A. Șubnikov la alaunul de potasiu: la temperatura de 23°C, cu scăderea gradului de suprasaturație, cristalele devin mai complexe, fețele de cub și de dodecaedru romboidal avînd condiții mai bune de a apărea (fig. 203), vitezele lor de creștere scăzînd în mod evident față de aceea a octaedrului; în schimb, acesta este mai avantajat la grade mai ridicate de suprasaturație.

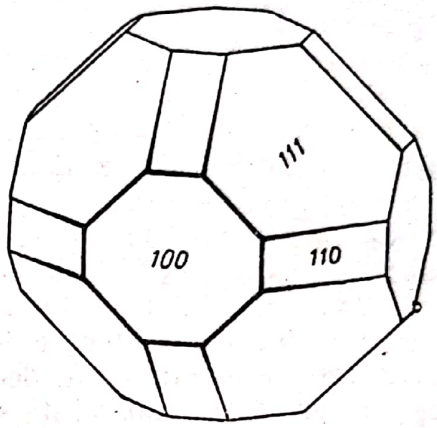


Fig. 203. Cristal de alaun de potasiu.

De asemenea, un factor important în determinarea habitusului unui cristal este viteza de răcire și viteza de evaporare a soluției. Astfel, tot la alaunul de potasiu, în cazul unei răciri încete sau a unei evaporări încete, cresc fețele de cub și de dodecaedru romboidal în combinație cu fețele de octaedru, iar în cazul creșterii repezi, apare numai octaedrul.

Este evident că apariția fețelor de cub și de dodecaedru se datorește curenților de difuziune care apar în timpul creșterilor liniștite, căci, dacă ar fi fost numai influența vitezelor lor de creștere, ele n-ar fi apărut niciodată pe cristal.

În jurul unui cristal care crește într-o soluție suprasaturată, prin extragerea particulelor dizolvate și depunerea lor pe suprafața cristalului, se formează o aureolă de cristalizare în interiorul căreia concentrația soluției este mai scăzută decît concentrația de suprasaturație din restul soluției. Din cauza acestei diferențe de concentrație, în cazul unei creșteri liniștite, se stabilește un *curent de difuziune*, care transportă particulele dizolvate spre suprafața cristalului pentru a înlocui în lichid pe cele deja depuse, și un curent contrar, care transportă particulele în exces ale solventului.

De obicei însă creșterea se face mai repede, și soluția din jurul cristalului, fiind mai puțin concentrată, devine mai ușoară și tinde să se ridice în sus, lăsînd loc soluției mai concentrate și deci mai dense, care o înconjură, producîndu-se astfel în mod spontan, sub acțiunea gravitației, *curenți de concentrație*, care pot influența creșterea cristalului.

Curenții de concentrație iau naștere mai ales în cazul creșterii repezi. Ei tulbură creșterea liniștită a cristalului prin faptul că aportul de soluție proaspătă se face în mod inegal pe diferitele fețe ale cristalului, ceea ce determină dezvoltarea inegală chiar a fețelor de același fel, rezultînd cristale neregulate.

Astfel, o față așezată orizontal va avea totdeauna tendința să se dezvolte mai puternic, adică să crească mai încet, în detrimentul fețelor laterale, ceea ce se explică prin faptul că din aureola de cristalizare, de pe fața orizontală, se ridică curenți de lichid mai sărac, deci mai ușor, care împing în lături

curenţii de lichid mai dens. Aceştia alimentează creşterea feţelor laterale, care cresc repede.

Dacă un cristal este aşezat pe fundul recipientului cu soluţie, faţa inferioară nu va creşte de loc, numai marginile ei vor fi alimentate prin difuziune, formîndu-se trepte, iar dacă cristalul este suspendat în soluţie, atunci tocmai faţa inferioară va fi mai bine alimentată cu soluţie mai concentrată şi cristalul se va dezvolta în jos.

În experienţele de cristalizare făcute în scopul studierii variaţiei vitezelor de creştere la diferitele feţe de cristal, se poate înlătura acţiunea perturbatoare a curenţilor de concentraţie adăugînd în soluţie gelatină, argilă sau o substanţă pulverulentă care suprimă curenţii perturbatori, permiţînd numai difuziunea moleculelor. În astfel de condiţii s-au produs în natură cristalele regulate de calcit, de gips, de sare, de pirită din argile etc. Acelaşi efect se poate obţine prin agitarea soluţiei pentru egalizarea concentraţiei.

Experienţele au arătat că şi *variaţiile de temperatură* pot influenţa vitezele relative de creştere a feţelor. Prin ridicarea temperaturii, procesul de evaporare se accentuează, deci şi viteza de depunere a substanţei din soluţie, ceea ce are drept consecinţă simplificarea habitusului. Pe de altă parte, ridicarea temperaturii are de efect scăderea viscozităţii soluţiei sau topiturii, ceea ce uşurează formarea cristalelor.

Viscozitatea este un factor important care poate înrîuri asupra creşterii cristalului. Prin ridicarea gradului de viscozitate a soluţiilor se elimină curenţii de concentraţie, încît cristalele vor creşte numai sub acţiunea curenţilor de difuziune.

În timpul cristalizării, în jurul cristalului se stabileşte o cădere de concentraţie după suprafeţe de egală concentraţie paralele cu feţele cristalului; perpendicular pe ele se dirijează liniile de difuziune după care sînt transportate particulele cristaloide spre cristal. Liniile de difuziune sînt oblice la muchii şi colţuri, de unde rezultă o convergenţă de curenţi de difuziune şi deci un aport mai bogat de substanţe care produc *efectele de vîrf şi de muchii*, cu creşteri exagerate în aceste direcţii, luînd naştere forme curbe (fig. 204), forme scheletice şi forme dendritice. Creşterea cristalelor în formă de *dendrite* este una din cele mai obişnuite tendinţe de dezvoltare a substanţelor de orice fel de simetrie şi de orice compoziţie chimică, atît din soluţii, din topituri metalice, din starea de vapori (fulgii de zăpadă) şi chiar în organisme (calculi renali, oxalaţi în plante). Formarea cristalelor scheletice (dendritelor) se poate uşor observa sub microscop într-o picătură de soluţie concentrată pusă pe o lamelă şi a cărei viteză de evaporare poate fi mărită cu un încălzitor electric. Se formează steluţe şi alte forme scheletice, cu direcţii de creştere, în direcţia colţurilor şi muchiilor, de cele mai diferite aspecte (fig. 205). Asemenea experienţe au fost făcute şi la noi de Tihamér László, Cluj.

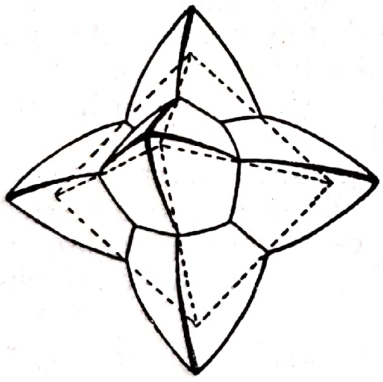


Fig. 204. Forme curbe: creşteri exagerate la vîrfuri şi pe muchii la octaedrii de sare gemă, datorită convergenţei curenţilor de difuziune.

Scanned with OKEN Scanner

Un alt factor foarte important în determinarea habitusului cristalelor *este prezența impurităților*, adică a *substanțelor asociate în soluție*.

Este clasic exemplul sării geme, care cristalizează din soluția sa apoasă curată sub formă de cuburi, dar care, prin introducerea unei cantități de carbamidă (uree) în soluție, începe să dezvolte fețe de octaedru; acestea se dezvoltă tot mai mult în dauna fețelor de cub pe măsură ce crește cantitatea de uree în soluție. Un alt exemplu cunoscut de mult este înlocuirea formei de octaedru a alaunului de potasiu, cristalizat din soluție apoasă, prin forme de cub, dacă în soluție se adaugă puțin amoniac.

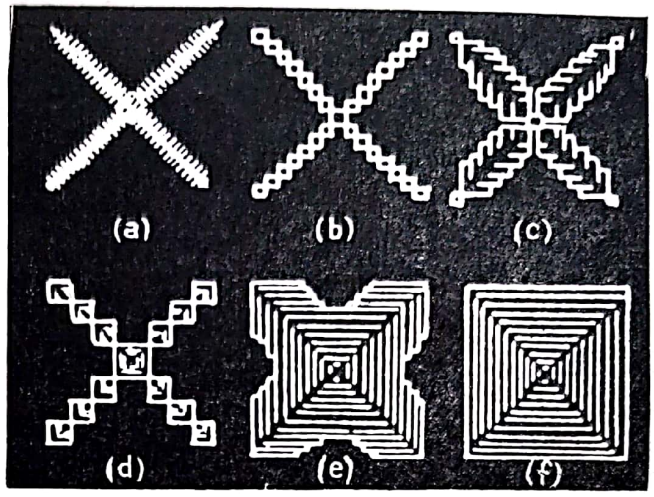


Fig. 205. Formarea cristalelor scheletice (a dendritelor).

Nenumărate și variate experiențe cu coloranți au fost făcute pentru studiul influenței substanțelor străine în soluția unei substanțe date, acestea avînd și aplicații practice. Astfel, prin introducerea unui colorant (nigrosin) în soluția de KNO_3, acesta cristalizează în formă de tablete, în locul habitusului obișnuit lung acicular. De asemenea, azotatul de plumb sau cel de bariu, care cristalizează de obicei sub formă de octaedru sau de tetraedru, se separă sub formă de cuburi în prezența albastrului de metil.

Schimbarea habitusului unor cristale sub influența impurităților în soluție poate fi explicată uneori prin combinarea ionilor străini cu unul din ionii din rețeaua cristalului, provocînd o legătură care frînează creșterea mai departe a cristalului în anumite direcții.

Influența asociațiilor în soluție asupra habitusului cristalelor în creștere este puternic modificată de variațiile de temperatură.

Este foarte probabil că și în natură cauze asemănătoare pot determina variația formelor cristalografice ale mineralelor, așa cum s-a văzut, de exemplu, la ortoză, la calcit, la cuarț etc.

2. Teorii recente asupra creșterii cristalelor

Curenții de difuziune joacă un rol important în creșterea cristalelor. Berthoud, Valeton și Friedel, bazați pe formulele mai vechi ale lui Noyes, Whitney și Nernst au încercat să formuleze cantitativ relațiile dintre factorii determinanți în creșterea cristalelor prin difuziune. După acești autori, în zona de difuziune din jurul cristalului în creștere, concentrația soluției variază de la valoarea C_2, care reprezintă concentrația de suprasaturație a soluției, la valoarea C_1, concentrația ce predomină în zona îngustă din apropierea imediată cu suprafața cristalului, valoare mai mică decît C_2, din

cauza extragerii din soluție a substanței ce se depune pe cristal, dar în tot cazul mai mare decît C_0, concentrația soluției la punctul de saturație la care cristalul este în echilibru cu soluția.

În timpul creșterii continue a cristalului se stabilește un echilibru între depunerea substanței cristaloide pe cristal și aportul prin difuziune a materialului din soluție spre cristal, în sensul că viteza de creștere a cristalului este egală cu viteza de difuziune.

Notînd cu dx cantitatea de substanță depusă pe cristal în timpul dt, raportul $dx : dt$ reprezintă viteza de creștere a cristalului, care este proporțională cu $(C_1 - C_0)$ suprasaturația efectivă în zona de difuziune, cu suprafața S a cristalului și cu un factor k, coeficientul de viteză al fețelor care depinde de direcție și este proporțional cu viteza de reacție la suprafața cristalului, adică viteza cu care particulele constitutive se pot integra în rețeaua cristalină:

$$dx = kS(C_1 - C_0)dt.$$

Pe măsură ce cristalul crește, difuziunea transportă în zona din imediata apropiere a cristalului o cantitate echivalentă cu cea depusă, care este proporțională cu coeficientul de difuziune D, cu suprafața S a cristalului, cu gradientul de concentrație $(C_2 - C_1)$, cu timpul dt și invers proporțională cu grosimea zonei de difuziune δ,

$$dx = \frac{DS}{\delta}(C_2 - C_1)\, dt.$$

Exprimînd egalitatea vitezei de creștere cu aceea de difuziune, rezultă:

$$\frac{dx}{dt} = kS(C_1 - C_0) = \frac{DS}{\delta}(C_2 - C_1)^*.$$

Introducînd în relația primă valoarea lui C_1 scoasă din relația a doua, eliminăm pe C_1, cantitate ce nu poate fi măsurată și trecînd pe S în membrul întîi, se obține relația lui Berthoud, care exprimă viteza de cristalizare în funcție de gradientul de difuziune, coeficientul de difuziune, grosimea zonei de difuziune și coeficientul vitezei de cristalizare k:

$$\frac{1}{S}\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\delta + \frac{D}{k}}(C_2 - C_0) = R(C_2 - C_0),$$

analogă aceleia a lui Friedel, la care se ajunge prin înmulțire cu k/δ și care exprimă *viteza reală* de creștere V_c în condițiile de concentrație C_1 a soluției:

$$V_c = \frac{k\frac{D}{\delta}}{k + \frac{D}{\delta}}(C_2 - C_0).$$

---

* Întrucît viteza de creștere a cristalului este o funcție a direcției, pentru o față oarecare (hkl) a cristalului, coeficienții aferenți trebuie înțeleși sub forma specializată k_1^{hkl}, C_1^{hkl}, δ^{hkl}.

Punînd $\frac{D}{\delta} = M$, se poate scrie: $R = \frac{kM}{k+M}$, care este coeficientul vitezei efective de creștere a unei fețe.

Rezultă că *viteza efectivă* de creștere a unei fețe de cristal este, pentru vitezele mici, funcție de direcție în cristal (viteza de reacție, coeficientul k), și în cazul vitezelor mari de coeficientul de viteză în soluție M.

Această teorie a fost dezvoltată de Friedel pentru explicarea creșterilor convexe (efectele de vîrf), pe baza curenților de difuziune convergenți, precum și pentru studiul cristalizării din topituri.

Teoriile bazate pe difuziune nu explică nici ele în mod complet toate particularitățile creșterii cristalelor; discuții întinse s-au purtat privind viteza de reacție la suprafața cristalului, grosimea zonei de difuziune și starea și modul de fixare a particulelor cristaloide pe suprafața cristalului.

Din toate teoriile de creștere se degajează importanța unui factor legat de structura suprafeței cristalului care determină atracția particulelor cristaloide din soluție la suprafața cristalului; în jurul cristalului se formează o pătură foarte îngustă (de dimensiuni moleculare) cu o concentrație chiar mai mare decît concentrația de suprasaturație C_2 a soluției, numită *pătura de adsorbție* (R. Marc, H. Miers, M. Volmer, H. Brandes), despărțită de soluție printr-o zonă cu concentrația mai scăzută. Din această pătură, moleculele s-ar depune adsorbtiv pe fața cristalului fie izolat, fie unite sub formă de germeni bidimensionali rezultați dintr-o ciocnire neelastică a particulelor între ele; ele aderă instantaneu la planele reticulare de la suprafața cristalului, în momentul atingerii lui, fiind apoi integrate în ordinea cristalină a acestuia, idee lansată încă din 1915 de Feodorov.

Teoriile cele mai recente referitoare la creșterea cristalelor sînt bazate pe structura fină, atomică sau ionică a cristalelor și pe acțiunea lor electrostatică de legătură.

Primul care a făcut legătura între forma cristalelor și structura reticulară a fost A. Bravais, care a formulat ideea că viteza de creștere a fețelor de cristal depinde de densitatea reticulară a planelor corespunzătoare, fețele cu maximum de densitate reticulară fiind acelea care cresc încet și se dezvoltă lateral în dauna fețelor de creștere rapidă.

Cunoștințele noastre actuale asupra structurii cristalelor bazate pe experiențe cu radiațiile X au permis dezvoltarea teoriilor celor mai recente asupra creșterii cristalelor pe baza structurii intime a suprafețelor acestora. Primul care a încercat să pună în legătură creșterea cristalelor cu structura atomică (respectiv ionică) a păturilor superficiale ale cristalelor este W. Kossel și după el I. N. Stranski; ei au dezvoltat *teoria cinetică-moleculară* a creșterii cristalelor.

În teoriile bazate pe difuziune s-a accentuat asupra condițiilor de transport a particulelor cristaloide prin pătura de adsorbție, ținînd seama și de viteza de reacție prin care particulele sînt integrate în cristal, exprimată prin factorul k.

În teoria cinetică-moleculară a lui Kossel, factorul k capătă o semnificație precisă. După Kossel, un cristal care crește dintr-o soluție foarte slab suprasaturată se formează prin repetarea la infinit a unor *pași energetici*, care constau din legarea unei particule de o altă particulă, în mod periodic,

constituind treptat şiruri reticulare, plane reticulare şi corpuri reticulare tridimensionale.

Prin legarea a două particule constitutive (de exemplu, ioni) se eliberează energie sub formă de căldură. Cu cît energia eliberată este mai mare, deci sistemul va avea cea mai mică cantitate de legături libere, cu atît procesul de legare (de depunere) a unei particule la cristal, adică pasul energetic, va fi mai frecvent repetat. Această energie poate fi calculată.

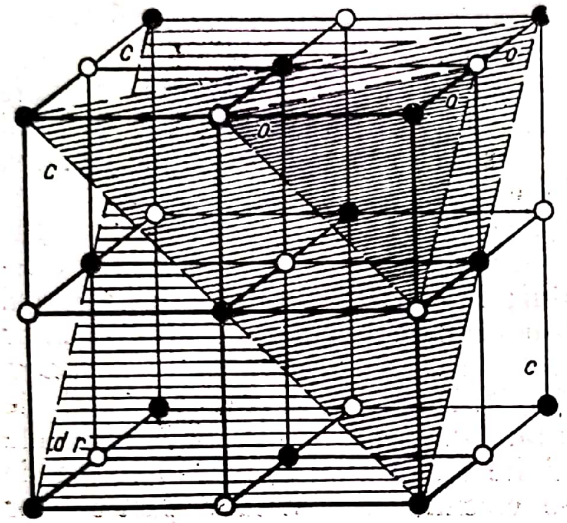


Fig. 206. Structura cristalului de sare gemă arătînd poziţia planelor reticulare de octaedru (*o*), dodecaedru romboidal (*dr*) şi de cub (*c*).

Fie cazul cel mai simplu de cristal constituit din doi ioni diferiţi, sarea gemă, formată din ioni de sodiu şi ioni de clor ce alternează periodic, conform structurii reprezentate în figura 206.

După Kossel, energia eliberată prin realizarea unui pas energetic, adică prin legarea unui ion din soluţie de un ion de semn contrar de pe cristal, notată φ_0, se împarte în trei componente: două φ' şi φ'', în direcţia tangenţială şi paralelă cu faţa de cristal, şi una φ''', perpendiculară pe primele două, adică în direcţia de creştere (fig. 207, *a*):

$$\varphi_0 = \varphi' + \varphi'' + \varphi'''.$$

Rezultă că pentru fixarea unei particule izolate pe suprafaţa unui cristal se eliberează fracţiunea de energie φ''', componenta verticală a lui φ_0 (poziţia *1*, fig. 207, *b*). Pentru a începe construirea unui nou şir reticular, se eliberează fracţiunea φ''', aşezarea pe faţa cristalului şi fracţiunea φ'', alipirea de muchia unui plan reticular (poziţia *2*, fig. 207, *b*). Pentru continuarea unui şir reticular, se eliberează energia maximă: φ', aşezarea la capătul unui şir reticular, φ'', alipirea de muchia unui plan reticular, şi φ''', aşezarea pe un plan reticular (poziţia *3*, fig. 207, *b*).

Energia eliberată cu ocazia aşezării unui ion la capătul unui şir reticular paralel cu muchia unui cub se calculează ţinînd seama de contribuţia fiecărui ion din şir la potenţialul electrostatic al şirului după legea lui Coulomb, scrisă sub forma: $-\varphi' \frac{e^2}{d}$, în care $-\frac{e^2}{d}$ este energia de legătură electrostatică a doi ioni de semn contrar cu sarcinile $-e$, respectiv $+e$ la distanţa d, iar φ' este contribuţia de potenţial a întregului şir de ioni, care rezultă prin însumarea efectelor de atracţie — repulsie la distanţe care sînt multipli de d:

$$\varphi' = \frac{1}{1} - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots = \log 2 = 0{,}69315.$$

În mod analog, ținînd seama de contribuția de atracție-repulsie a ionilor la diverse alte distanțe interionice, Kossel calculează valorile pentru:

$$\varphi''_{(100)} = 0{,}1144 \text{ și}$$

$$\varphi'''_{(100)} = 0{,}0662.$$

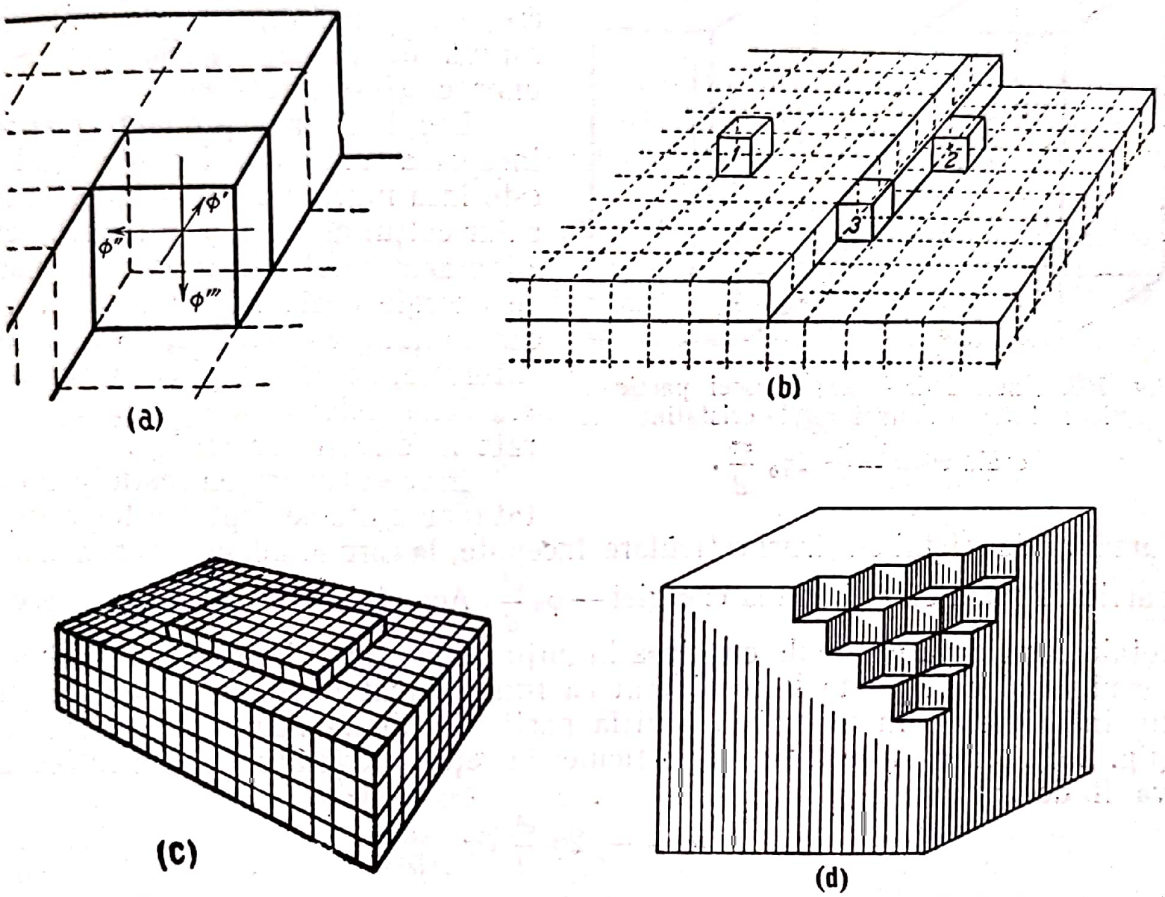


Fig. 207. Teoria cinetică-moleculară de creștere a cristalelor (Kossel și Stranski): *a* — componentele energiei de legare a unui ion din soluție cu ionii unui cristal în creștere; *b* — locuri posibile de fixare a unei particule izolate pe un cristal: *1* — pe suprafața cristalului; *2* — la marginea unui plan reticular; *3* — la capătul unui șir reticular în continuare; *c* — germene bidimensional; *d* — structura feței de octaedru (111) la NaCl.

De aici rezultă că pasul energetic pe fața (100) a NaCl, adică fracțiunea corespunzătoare din energia de legătură electrostatică a ionilor de Na^+ și Cl^-, este:

$$\varphi_{0(100)} = \varphi'_{(100)} + \varphi''_{(100)} + \varphi'''_{(100)} = 0{,}8738$$

și reprezintă pasul energetic care se repetă mai des, fiind legat de eliberarea mai mare de energie. Aceasta corespunde cu așezarea unei particule în prelungirea unui șir reticular pe o față de cristal.

Pentru începerea unui nou șir reticular este nevoie de fracțiunea $\varphi'' + \varphi''' = 0{,}1807$, iar pentru începerea unei noi fețe, numai de fracțiunea $\varphi''' = 0{,}0662$.

Scanned with OKEN Scanner

De aici rezultă că începutul unui nou plan reticular liberează cantitatea cea mai mică de energie, deci se va petrece relativ mai rar. Continuarea creșterii feței se face apoi din ce în ce mai repede, încît se poate deosebi o depunere normală pe fața cristalului, care se face încet, și o depunere tangențială, mult mai rapidă. Aceasta explică observațiile recente făcute asupra unor creșteri lamelare, cu dezvoltarea rapidă de plane, ce dă impresia unor creșteri stratificate.

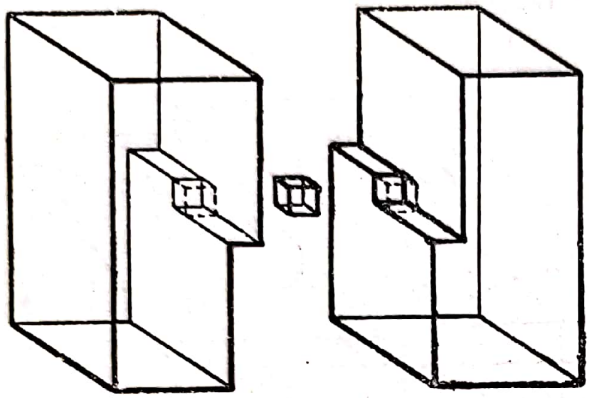


Fig. 208. Energia de legare a unei particule atomice în interiorul unei rețele cristaline este egală cu $u = -2\varphi_0 \frac{e^2}{d}$.

Locul cel mai probabil pentru începerea unei noi fețe de cristal este însă muchia cu $\varphi = 0{,}0903$ sau chiar colțul al cărui $\varphi = 0{,}2470$, cu eliberarea unei cantități mai mari de energie decît mijlocul feței. În cazul unui grad mai mare de suprasaturație, aceasta explică și formarea dendritelor prin creșteri exagerate în direcția colțurilor.

Procesul de creștere astfel prezentat reprezintă de fapt creșterea unei jumătăți de cristal cu șiruri reticulare începute, la care se adaugă mereu cîte o particulă nouă cu eliberarea energiei $-\varphi_0 \frac{e^2}{d}$. Aceasta este jumătate din energia totală care leagă particula cuprinsă în mijlocul cristalului a cărui creștere s-a terminat și care poate fi considerat ca fiind format din două blocuri ce se îmbină simetric în raport cu poziția particulei în momentul depunerii ei (fig. 208). Energia de legare a particulei în rețeaua cristalină astfel întregită va fi deci:

$$u = -2\varphi_0 \frac{e^2}{d} \text{ erg}$$

φ_0 fiind calculat pentru fața (100) a NaCl = 0,8738, înseamnă că energia de legare în rețea a unui ion va fi $u = 1{,}7476 \frac{e^2}{d}$; 1,7476 fiind constanta lui Madelung* pentru tipul de structură NaCl.

Făcînd aceleași considerații pentru fața de dodecaedru romboidal (110) la NaCl, în care alternează șiruri reticulare formate din cîte un singur fel de particule (v. fig. 206), ceea ce determină ca particule de semn contrar să vină față în față pe șiruri alăturate, se pot calcula în mod analog componentele pasului energetic.

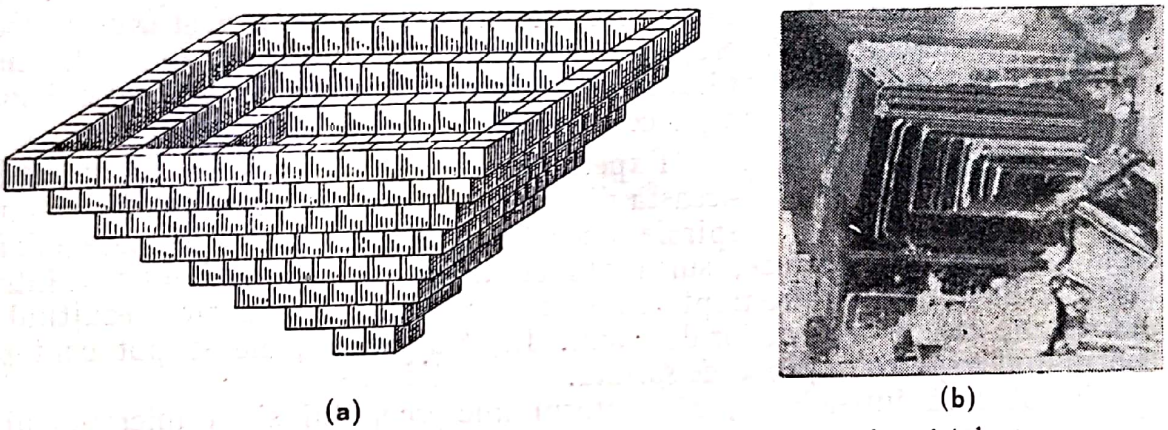
Energia φ_0 este aceeași, numărul de particule fiind egal pe fețele (100) și (110), în schimb valoarea componentelor sale diferă:

$$\varphi'_{(110)} = 0{,}6931 \; (= \varphi'_{100})$$
$$\varphi''_{(110)} = -0{,}0275$$
$$\varphi'''_{(110)} = 0{,}2082.$$

* Pentru deducerea acestei constante v.p. 480.

Valoarea lui $\varphi''_{(110)}$ este negativă, întrucît șirurile reticulare sînt de semn contrar. O astfel de față nu se va putea forma, fiind teoretic instabilă. Se pot forma numai șiruri reticulare paralele cu muchia de cub și separate prin mici fețe de cub, încît fața de dodecaedru romboidal va avea o structură în trepte (compară cu fig. 16) și va fi de fapt o față virtuală. Același lucru se poate spune despre fața de octaedru (111) formată numai din ioni de un singur fel (v. fig. 206); și ea se va prezenta în forma unei fețe cu gropi piramidale formate din 3 fețe de cub (v. fig. 207, *d*).

La cristalele ionice se observă adesea *tremii concave*, datorită faptului că înainte de dezvoltarea completă a unui strat se și fixează un nou germene pe colțuri și muchii; de exemplu, tremiile de sare (fig. 209, *a*).



(a) (b)

Fig. 209. Condiții favorabile de creștere ale fețelor de cristal:
a — pe colțuri sau muchii — tremie concavă la sarea gemă; *b* — pe mijlocul feței — tremie convexă pe un cristal de pirită (Bucium, regiunea Cluj).

Teoria cinetică-moleculară se aplică și la explicarea creșterii cristalelor formate din atomi de același fel, la care calculele energetice au indicat că locul cel mai favorabil pentru începerea creșterii unei fețe este mijlocul feței, exact contrar condițiilor favorabile de creștere ale cristalelor ionice. Apariția de *tremii convexe* pe cristalele metalice sau organice ar putea fi considerată și ea ca o confirmare a acestei teorii (fig. 209, *b*).

Stranski tratează problema creșterii cristalelor mai complex, admițînd depunerea de germeni bidimensionali de o anumită mărime critică pe fața cristalului în creștere, prin depunerea cărora s-ar realiza automat treptele necesare efectuării pasului energetic cu noi poziții de așezare a ionilor pe cristal și dezvoltarea unui nou strat de ioni pe blocul cristalin (v. fig. 207, *c*).

Teoria cinetică-moleculară a lui Kossel și Stranski este un mijloc practic de a explica geneza formelor cristaline; ea însă nu poate da răspuns la toate cazurile, avînd în vedere că teoria pornește cu premise simplificate în ce privește desfășurarea reală a procesului de construire a cristalului. În natură acest proces este mult mai complicat, cum s-a văzut în cazul prezenței unor substanțe străine în soluție, ai căror ioni, legîndu-se de ionii cristalului în creștere, modifică cîmpul energetic de la suprafața cristalului, schimbînd vitezele de creștere și deci habitusul. Aceasta însă nu scade valoarea teoriei în continuă perfecționare.

Recent, unele experienţe de creştere de cristale cu structură simplă prin evaporare în picături de soluţie suprasaturată, observate la microscop, arată că de la colţuri şi muchii porneşte o *creştere stratificată* prin pături de substanţă cristalină ce se întinde treptat pe faţa cristalului, urmate repede de creşterea altor pături succesive, înainte ca stratele inferioare să fi acoperit întreaga faţă a cristalului în creştere, ceea ce nu contrazice teoria lui Kossel şi Stranski (fig. 205, *e*).

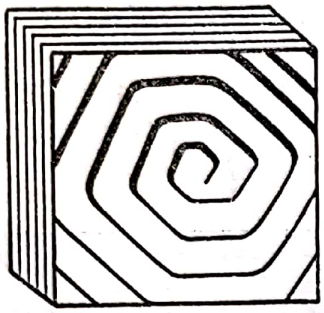


Fig. 210. Striuri de creştere spirală — poligonală pe faţa (0001) la carborundum (SiC).

În felul acesta, se remarcă adesea apariţia unei feţe care face unghiuri mici cu planele atomice de densitate mare (feţe vicinale), care determină o structură în trepte a feţei de cristal, iar dacă creşterea stratificată a înaintat dinspre toate laturile feţei, se formează adîncituri, şi invers, dacă creşterea începe în interiorul feţei, apar ridicături piramidale în care se observă în general o dispoziţie concentrică a treptelor (tremii).

Experienţe recente de creştere au arătat că această dispoziţie a treptelor poate lua forma unei spirale, dacă, în stadiile iniţiale de formare a două trepte, din anumite cauze, substanţa cristalină se depune mai bogat într-o parte, încît distanţa între trepte să se micşoreze în acea parte, rezultînd o apropiere a capetelor stratelor de atomi. În felul acesta, ele se pot contopi, continuînd *creşterea în formă de spirală*.

Se observă într-adevăr, cu ajutorul microscopului şi al microscopului electronic, pe unele cristale de carborundum, de apatit, de hematit, de cuarţ, de beril şi altele, tremii convexe şi striuri de creştere, ce se succed concentric într-o formă spiralată, uneori regulată, alteori frîntă şi cu forme poligonale (fig. 210). Unii autori (F. C. Frank) pun în legătură aceste fapte de observaţie cu anumite imperfecţiuni în structura internă a cristalelor, cu mici deformaţii ale reţelei numite „dislocaţii", care reprezintă alunecări parţiale şi prăbuşiri de compartimente de reţea drepte, dislocaţii în trepte sau înclinate, dislocaţii elicoidale (Buergers), producînd trepte de dimensiuni submicroscopice cu sărituri de ordinul unor multipli ai parametrilor reţelei, uneori chiar numai de grosimea unui strat atomic (la beril) (fig. 211, *a*, *b*).

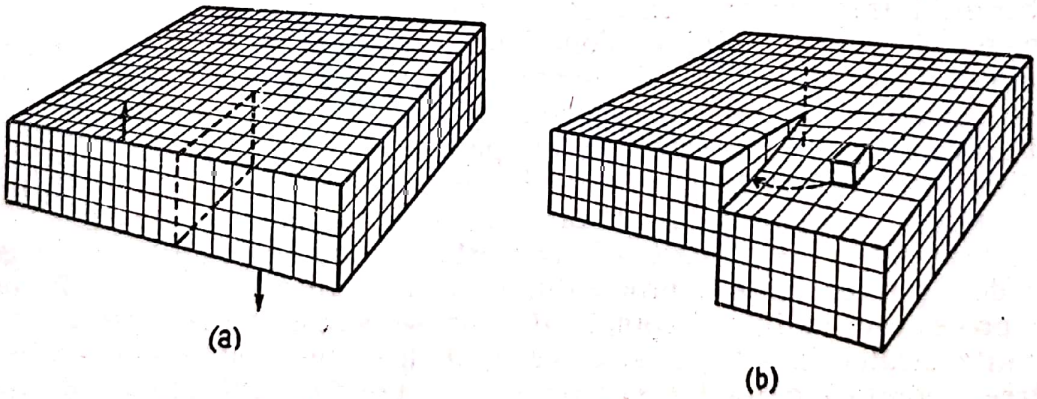


Fig. 211. Teoria creşterii în spirală a feţelor de cristal:
a — geneza unei dislocaţii în spirală; *b* — depunerea unui germene cristalin lîngă treapta unei dislocaţii în spirală.

BIBLIOTECA Centrală Regională IAȘI

Există milioane de asemenea dislocații pe cm², iar unele din ele, foarte numeroase, sînt elicoidale. Treptele astfel născute pe fața unui cristal funcționează ca o amorsă pentru creșterea în continuare a feței; este suficient ca un germene de creștere să se fixeze pe planul astfel dislocat pentru ca extinderea planului o dată începută să continue fără întrerupere, stratul de atomi în creștere înfășurîndu-se în spirală în jurul axei dislocației (fig. 211, *b*).

Multe fapte de observație confirmă acest mod de a explica fenomenul.

Se pare că astfel de creșteri în spirală sînt posibile mai ales în condiții de metamorfism în care deformațiile cataclastice pot genera deformarea rețelelor cristaline și creșteri spirale la unele minerale (granați, albite etc.).

După această teorie, un cristal cu structură perfectă și fără dislocații spirale nu s-ar mai putea dezvolta decît foarte greu chiar dacă s-ar realiza condiții optime de cristalizare înceată.

Unele opinii mai recente (A. Lang) arată însă că pe suprafața unui cristal pot apărea diferite alte defecte de construcții, ca, de exemplu: ridicături sau domuri cu muchii, mici ondulații ale suprafeței care dau naștere unei creșteri stratificate în formă de cercuri concentrice, ce se pot transforma în trepte spiralate prin apariția unei abateri de poziție în stadiul inițial de formare a treptelor.

C. Dizolvarea cristalelor

Dacă se introduce un cristal într-un dizolvant oarecare, părțile periferice ale cristalului trec în soluție. În jurul cristalului se formează o soluție mai concentrată, care apoi este diluată prin curenți de difuziune ce tind să restabilească în toată masa dizolvantului aceeași concentrație. Dizolvarea este deci proces contrar creșterii cristalelor.

Viteza cu care se dizolvă un cristal depinde de felul mineralului, de felul dizolvantului, de temperatură, de concentrație și de curenții de difuziune care se produc. Ea este în primul rînd o funcție a direcției și este o proprietate vectorială discontinuă, ca și viteza de creștere (v. fig. 7, *a*). Direcțiile de creștere maximă sînt în același timp direcții de dizolvare maximă; ele rezistă cel mai puțin la dizolvare sau la atacul cu reactivi. Așa, de exemplu, la cristalul de sare gemă, după teoria cinetică-moleculară, energia necesară pentru îndepărtarea unui ion de la un colț al cubului a fost calculată la 1,3459, pentru scoaterea unui ion de pe o muchie a cubului este 1,5910, iar pentru smulgerea unui ion de pe o față de cub este 1,6814. Este evident că muchiile și colțurile vor fi mai repede distruse decît fețele, fiind treptat rotunjite și înlocuite prin fețe curbe. Cînd dizolvarea e mai înaintată, în locul muchiilor apar fețe, iar în locul fețelor, muchii. Așa, de exemplu, la un cub de sare pus într-o soluție nesaturată de sare cu un adaos de 5% uree, sînt dizolvate întîi muchiile, în locul cărora apar fețe de cub piramidat, ce înlocuiesc treptat fața de cub; apoi sînt atacate colțurile cubului, apărînd fețe de trapezoedru (fig. 212).

Formele cristalografice care iau naștere în felul acesta se numesc *forme de dizolvare*.

S-au făcut încercări de dizolvare și cu sfere tăiate din anumite minerale, cufundate în anumiți reactivi. Din aceste încercări au rezultat forme de dizolvare cu fețe și muchii rotunjite, care variază cu natura dizolvantului. Astfel, dintr-o sferă de NaCl pusă în aceeași soluție menționată mai sus, rezultă un trapezoedru cu fețele curbe. O sferă de calcit atacată cu NO_3H concentrat

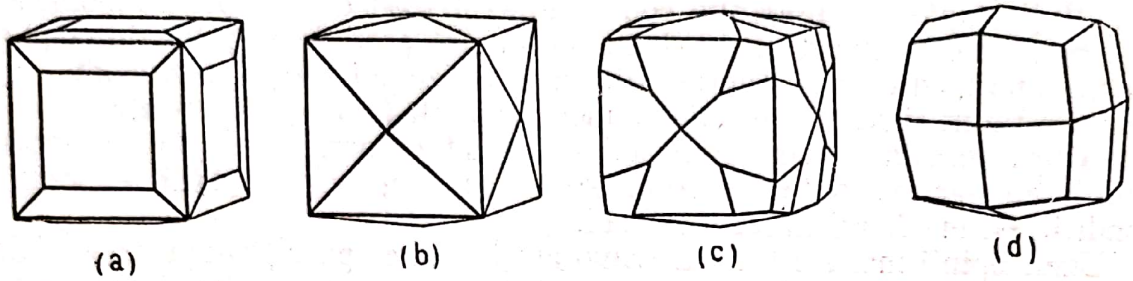


Fig. 212. Forme de dizolvare la un cristal de sare gemă:
a — începutul dizolvării muchiilor; *b* — forma de dizolvare cub piramidat; *c* — începutul dizolvării colțurilor; *d* — forma de dizolvare trapezoedru.

ajunge la o formă de bipiramidă hexagonală, iar în HCl capătă o formă de romboedru. Dintr-o sferă de magnetit pusă în acid clorhidric concentrat, ia naștere o formă de cub cu muchiile și fețele curbe.

Aceste forme de dizolvare a unui mineral păstrează însă aceeași simetrie, oricare ar fi reactivul întrebuințat. Din aceste forme se poate deduce clasa de simetrie a mineralului respectiv.

Simetria între fenomenele de creștere și de dizolvare. În fenomenele de dizolvare, vitezele de descreștere ar trebui să fie egale cu vitezele de creștere în aceeași direcție, schimbîndu-se doar semnul. Aceasta ar fi posibil dacă cristalul supus dizolvării ar fi perfect, cu fețele și muchiile fără nici o zgîrietură sau știrbire. În acest caz ideal, fenomenul dizolvării ar fi exact inversul fenomenului creșterii. Fețele se vor dizolva încet, pe cînd muchiile vor fi atacate mai repede, în locul lor apărînd fețele virtuale, care au dispărut repede în timpul cristalizării.

Or acest fapt ideal se întîlnește rar. O față de cristal sau o muchie prezintă adesea neregularități, care vor fi imediat atacate, dînd naștere la o sumă de fețe virtuale, fețe de mare viteză, care se dezvoltă repede și distrug fețele corespunzătoare minimelor de creștere. S-a observat că viteza de descreștere a fețelor virtuale este mai mare decît viteza lor de creștere, ceea ce face ca în fenomenul dizolvării, fețele virtuale să se dezvolte mai mult decît ar corespunde stadiului respectiv al creșterii. În felul acesta, formele de dizolvare care iau naștere sînt foarte diferite de formele de creștere. Formele obținute prin dizolvarea unui poliedru cristalin convex nu tind către o formă invariabilă, ca în cazul creșterii, ci, din contra, ele variază după forma inițială supusă dizolvării și nu pot fi prevăzute.

Rezultă deci că fenomenele de creștere nu sînt simetrice cu fenomenele de dizolvare, în cazul poliedrelor cristaline convexe. Aceasta a făcut să se creadă că vitezele de creștere și vitezele de descreștere în aceeași direcție n-ar fi egale, în aceleași condiții. S-a făcut însă comparația între două cazuri care nu sînt simetrice geometricește.

Scanned with OKEN Scanner

Simetria fenomenelor se restabilește dacă se compară creșterea unei forme convexe cu descreșterea unei forme concave. Într-adevăr, fie o formă convexă C limitată de două fețe cu viteză minimă P și Q și o față cu viteză mai mare M, într-o soluție S (fig. 213, *a*). Prin creștere s-a văzut că fața M înaintează repede și apoi dispare, făcînd loc unei muchii. Aceasta este o creștere convexă. Dacă ne imaginăm însă o formă concavă C, într-un mediu lichid S și se supune această formă la dizolvare, atunci va avea loc procesul invers și simetric cu creșterea, adică vor lua naștere, prin dizolvare, exact fețele de aceeași direcție ale formei convexe.

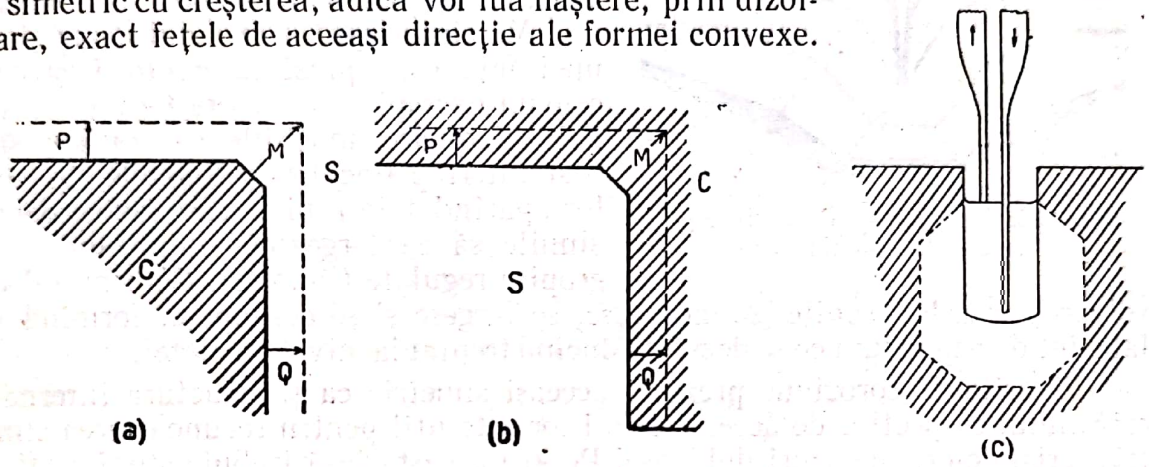


Fig. 213. Simetria dintre fenomenele de creștere și de dizolvare la cristale:
a — creștere convexă; *b* — dizolvare concavă; *c* — experiență de dizolvare la alaun; *P*, *Q* — fețe cu viteze de creștere și descreștere minimă; *M* — față cu viteză de creștere și descreștere rapidă; *S* — soluția; *C* — cristalul.

Fețele P și Q se vor dizolva mai încet, iar fața M se va dizolva mai repede, astfel că fața M va dispărea cu timpul, făcînd loc unei muchii concave (fig. 213, *b*). Sensul fenomenului este deci inversat, deoarece ia naștere un cristal negativ la fel cu cristalul convex, unul putînd fi considerat ca mulajul celuilalt.

Cele de mai sus pot fi confirmate prin următoarea experiență: Într-un cristal de alaun acoperit cu fețe de octaedru și care prezintă adesea mici fețe de dodecaedru și de cub, se face o gropiță de formă cilindrică de cîțiva milimetri adîncime și cu un diametru de 2—3 mm. Se introduce în această gropiță, cu ajutorul unui tub subțire, un curent repede de o soluție slab subsaturată de alaun și se absoarbe curentul cu ajutorul unei trompe. Cavitatea se mărește prin dizolvarea cristalului și se îmbracă cu fețe de octaedru dominante și fețe mici subordonate, de dodecaedru și de cub (fig. 213, *c*). Forma apărută este identică cu aceea a cristalului convex de alaun, dar ea este negativă. Aceasta dovedește că în descreșterea concavă, raportul vitezelor este același ca în creșterea convexă; aceste două fenomene sînt deci simetrice fizicește.

Figurile de coroziune. O față de cristal perfect plană și fără nici o știrbitură, cufundată într-o soluție riguros omogenă, trebuie să crească sau să descrească în mod stratiform, prin adaosul sau îndepărtarea unui nou strat de particule constitutive, rămînînd astfel paralelă cu sine însăși. Acest mers ideal al fenomenului este însă de obicei tulburat, deoarece fețele de cristal nu sînt perfecte, ci prezintă adesea mici ridicături sau cavități limitate de fețe plane.

Scanned with OKEN Scanner

În timpul creşterii, feţele laterale ale ridicăturilor sau ale cavităţilor, fiind de obicei feţe de mare viteză, se dezvoltă mai repede, încît ridicăturile se lărgesc treptat, pînă ocupă toată faţa pe care s-au format, iar gropiţele se umplu din ce în ce pînă dispar sau, din contra, se lărgesc, dacă faţa principală creşte mai repede. Rezultatul este, în toate cazurile, nivelarea feţei principale.

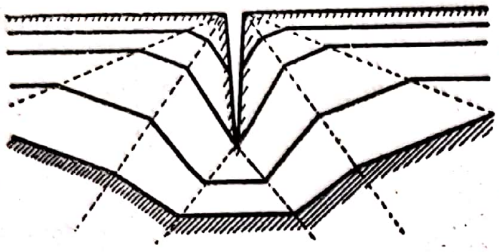


Fig. 214. Explicarea formării unei figuri de coroziune.

În fenomenul descreşterii, ridicăturile existente sînt repede înlăturate prin dizolvare, netezindu-se astfel faţa principală.

Mai interesant este cazul descreşterii unei feţe care prezintă cavităţi şi care este un exemplu de descreştere concavă. Prin dizolvare, muchiile cavităţilor sînt mai puternic atacate decît feţele, în locul lor apărînd feţe rapide, care fac ca depresiunile să se lărgească, luînd forma de gropiţe regulate (fig. 214). Continuînd dizolvarea, aceste gropiţe se adîncesc, se lărgesc şi se contopesc, formînd un labirint de depresiuni ce se dezvoltă ducînd treptat la nivelarea feţei.

Figurile de coroziune prezintă aceeaşi simetrie ca şi structura internă a cristalului respectiv, de aceea studiul lor este util pentru recunoaşterea simetriei cristalelor, în cazuri dubioase. Pentru aceasta însă trebuie studiate figurile de coroziune în stadiul iniţial al formării lor, înainte de a se contopi printr-o acţiune prelungită a dizolvantului sau a reactivului chimic cu care lucrează. Atacul corosiv trebuie să fie deci de scurtă durată, pentru a se putea obţine figuri caracteristice.

Figurile de coroziune ale unui cristal variază după natura dizolvantului şi condiţiile de concentrare şi temperatură în care se lucrează, dar simetria şi orientarea lor pe aceeaşi faţă rămîn constante. De asemenea, pe feţele de acelaşi fel, figurile de coroziune sînt identice.

Cu ajutorul figurilor de coroziune s-a putut stabili simetria internă a multor cristale, mai ales în cazuri cînd forma poliedrică este incompletă sau cînd cristale meriedrice îmbracă forme holoedrice.

Aşa, de exemplu, pe cînd la cuburile de *sare gemă* figurile de coroziune, prin forma şi poziţia lor simetrică, confirmă simetria holoedrică a cristalelor de sare (fig. 215, *a*), la cuburile de *silvină* (KCl) figurile de coroziune, de forma unor adînciturі piramidale, au o poziţie puţin rotită în raport cu laturile cubului, încît faţa cubului de silvină nu mai posedă nici un plan de simetrie (fig. 215, *b*); de aici rezultă că silvina aparţine unei clase meriedrice a sistemului cubic lipsită de plane de simetrie, şi anume clasei $3A^4 4A^3 6A^2$.

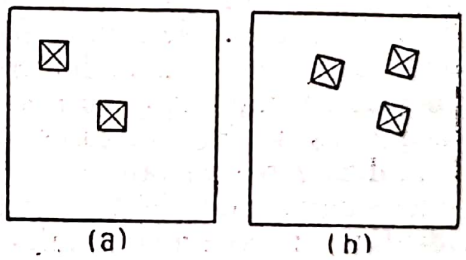


Fig. 215. Figuri de coroziune pe faţa de cub:
a — sarea gemă (simetrie holoedrică);
b — silvină (simetrie meriedrică).

Tot astfel, figurile de coroziune, obţinute cu HCl pe faţa de romboedru a unui cristal de *calcit*, sînt monosimetrice şi implică un plan de simetrie pentru această faţă (fig. 216, *a*), pe cînd figurile de coroziune obţinute cu acelaşi

reactiv pe un romboedru de *dolomit* sînt asimetrice, ceea ce dovedește că fața acestui romboedru nu are nici un plan de simetrie (fig. 216, *b*). Deși ambele minerale cristalizează în romboedri, ele aparțin deci la clase de simetrie diferite.

Calcitul face parte din holoedria romboedrică, pe cînd dolomitul aparține clasei parahemiedrice, $A_{\frac{3}{2}}^{3}$ (sau A^3C).

Cuarțul prezintă adesea combinația aparentă de prismă hexagonală și o bipiramidă. Atacat cu HF, pe fețele terminale cu aspect de bipiramidă, se obțin figuri de coroziune ce diferă alternativ de la o față la alta și alternativ la fețele de sus și de jos, ceea ce dovedește că există de fapt doi romboedri, și nu o bipiramidă. Afară de aceasta, forma figurilor de pe fețele de prismă scoate în evidență lipsa planelor de simetrie; în schimb, din felul cum sînt așezate figurile pe două fețe de prismă alăturate, rezultă existența axelor binare ce ies prin muchii. De asemenea, figurile de simetrie de pe un cuarț drept sînt diferit orientate față de acelea ale unui cuarț stîng și sînt enantiomorfe (fig. 217, *a*, *b*).

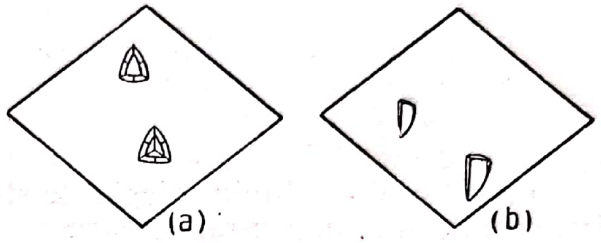


Fig. 216. Figuri de coroziune pe fața de romboedru: *a* — calcit (holoedrie); *b* — dolomit (meriedrie).

La *calamină* ($H_2Zn_2SiO_5$), prin acțiunea HCl, se obțin pe fața (010) figuri de coroziune care au, la cele două capete, terminații diferite, de unde rezultă lipsa planului principal de simetrie. Simetria calaminei este deci hemimorfă (fig. 218).

În fine, dacă se atacă cu o soluție de sodă sau cu HF o lamă de clivaj de *mică albă* (001), care are în general o formă hexagonală, apare o figură de coroziune largă, simetrică în raport cu un plan. Pe fața opusă se formează o figură identică, simetrică cu precedenta în raport cu un centru și cu o axă binară (fig. 219). Simetria muscovitului este deci monoclinică (A^2CP), și nu hexagonală, cum s-ar părea după forma foițelor de clivaj.

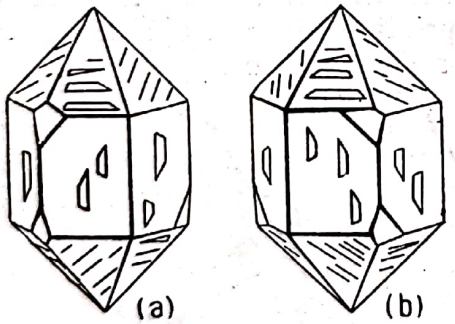


Fig. 217. Figură de coroziune pe fețele de romboedru și de prismă trigonală: *a* — cuarțul stîng; *b* — cuarțul drept; iese în evidență simetria romboedrică holoaxă.

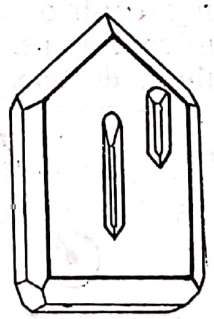


Fig. 218. Figuri de coroziune la calamină (hemimorfie).

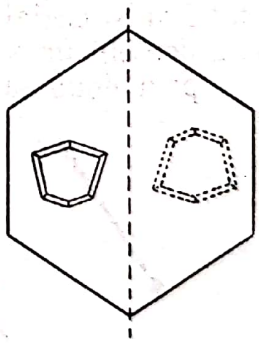


Fig. 219. Figuri de coroziune pe fața cu contur pseudohexagonal (001) la muscovit; iese în evidență simetria monoclinică.

Cristalografia fizică

În acest capitol al mineralogiei se studiază proprietăţile fizice ale cristalelor, care depind, în general, de structura reticulară. După cum se ştie, unele proprietăţi fizice ale materiei cristaline nu variază cu direcţia, şi se numesc *scalare*, iar altele, majoritatea, sînt o funcţie a direcţiei şi se exprimă printr-un vector, din care cauză se numesc *vectoriale*. Acestea din urmă pot fi *continue* sau *discontinue*, după felul cum variază valoarea vectorului respectiv în diferitele direcţii.

Unele proprietăţi fizice pot avea valori diferite în cele două sensuri ale unei direcţii; aceste proprietăţi se numesc *univectoriale*, *unipolare* sau, pe scurt, *vectoriale*. Aşa, de exemplu, duritatea. Dacă se zgîrie un cristal într-o anumită direcţie, cristalul are o anumită rezistenţă, iar dacă se zgîrie în direcţia contrară, rezistenţa lui poate fi diferită de prima. La vectorul acestei proprietăţi se poate deosebi deci un *sens* de un *contrasens*.

Dacă însă valoarea unor proprietăţi fizice este egală în ambele sensuri ale unei direcţii, atunci proprietăţile sînt *bivectoriale* sau *tensoriale*. Aşa, de exemplu, la dilataţia termică, se poate stabili variaţia distanţei între două particule, după încălzire sau răcire, însă nu se poate spune că una din particule a stat fixă şi cealaltă s-a mişcat într-o direcţie sau alta, cu alte cuvinte, nu se poate deosebi un sens de un contrasens. O proprietate bivectorială se reprezintă prin două săgeţi egale şi de sens contrar (fig. 220, *a*).

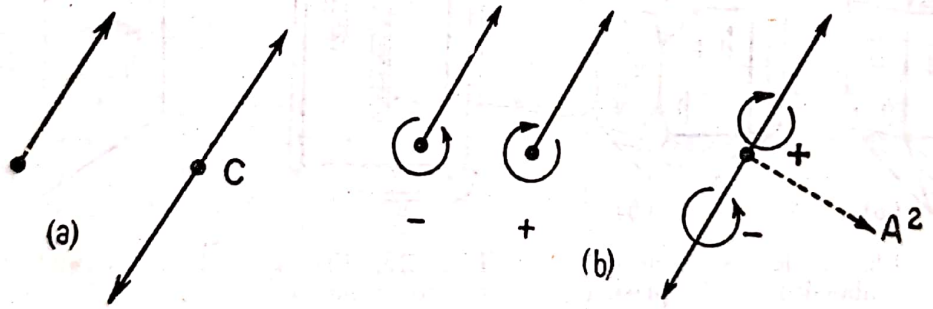


Fig. 220. Reprezentarea grafică a mărimilor vectoriale:
a — vector şi tensor polari; *C* — centru de simetrie; *b* — vector şi tensor axiali.

Proprietăţile vectoriale (univectoriale) şi tensoriale în care intervin numai sensuri liniare se numesc *polare*.

La unele proprietăţi fizice, fie univectoriale, fie bivectoriale, se mai poate deosebi, afară de mărime, direcţie şi sens şi un caracter de rotaţie, care poate avea două sensuri, şi anume: sensul rotaţiei acelor de ceasornic (drept, +)

Scanned with OKEN Scanner

și sensul contrar acelor de ceasornic (stîng, —). O astfel de proprietate vectorială se numește *axială* și se reprezintă printr-un vector, indicînd sensul + sau — al rotației în planul perpendicular pe direcția vectorului (fig. 220, *b*). De exemplu, polarizația rotatoare.

Deosebirea între vectorii și tensorii polari și vectorii și tensorii axiali constă în caracterele lor de simetrie diferite.

Vectorii polari pot coincide cu intersecția unor plane de simetrie, oricît de numeroase, iar tensorii polari pot prezenta și un centru de simetrie.

Prin vectorii axiali, din contră, nu poate trece nici un plan de simetrie; de asemenea nu pot avea un centru de simetrie, deoarece prin operația de reflexie, respectiv de inversiune, sensul de rotație al vectorului axial s-ar transforma, de partea cealaltă a planului sau centrului, în sensul contrar. Cele două sensuri s-ar neutraliza și nu s-ar mai putea vorbi de un fenomen axial. Așadar, proprietățile vectoriale axiale nu vor putea fi observate niciodată într-o direcție care este în același timp o intersecție de plane de simetrie. Tensorii axiali însă pot avea o axă binară perpendiculară pe direcție.

Ținînd seama de considerațiile de mai sus, și în primul rînd de simetria suprafeței vectoriale a fiecărei proprietăți fizice în parte, se poate face următoarea clasificare a proprietăților fizice ale cristalelor:

Proprietăți vectoriale discontinue, în care se cuprind: viteza de creștere și descreștere a cristalelor, maclarea, clivajul, translațiile și difracția radiațiilor X prin cristale.

Proprietăți vectoriale continue, care, după simetria suprafeței vectoriale, mai scăzută sau mai ridicată, mai mult sau mai puțin depărtată de aceea a unei sfere, pot fi de două categorii:

a) proprietăți cu simetria scăzută, inferioară simetriei unui elipsoid cu trei axe, ca, de exemplu: elasticitatea unilaterală și duritatea;

b) proprietăți cu simetria ridicată, elipsoidală, cum sînt: proprietățile optice, electrice, magnetice și termice și unele proprietăți elastice (deformațiile omogene).

Proprietăți scalare, care nu variază cu direcția, cum sînt greutatea specifică și căldura specifică.

O clasificare mai riguroasă va trebui să țină seama și de caracterul și sensul vectorilor proprietăților fizice considerate.

Diferitele proprietăți fizice ale cristalelor se pot grupa, ținînd seama de anumite afinități, în felul următor:

1) *Proprietățile în legătură cu creșterea*, care explică forma sau morfologia individului cristalin și a asociațiilor lui (maclele). Această grupă de proprietăți, esențialmente discontinue, împreună cu toate legile corespunzătoare, a făcut obiectul cristalografiei geometrice.

2) *Proprietățile în legătură cu coeziunea*, în parte continue și în parte discontinue și care au, în general, o simetrie scăzută. Aici se grupează: elasticitatea, translațiile, clivajul și duritatea, care sînt în strînsă legătură cu structura reticulară a cristalului și cu rezistența ei la acțiunile mecanice exterioare.

3) *Proprietățile în legătură cu energia radiantă*, de natură ondulatorie (electromagnetică). Acestea sînt mai ales proprietăți elipsoidale, ca, de exemplu: proprietățile optice, electrice, magnetice și termice.

Scanned with OKEN Scanner

4) *Proprietăţile scalare:* greutatea specifică şi căldura specifică.

În ceea ce priveşte *proprietatea cristalelor de a difracta radiaţiile* X, aceasta va fi explicată cu ocazia studiului structurii interne a cristalelor.

Dintre toate aceste proprietăţi se va da o atenţie deosebită proprietăţilor optice ale cristalelor, a căror cunoaştere este foarte importantă pentru determinarea mineralelor cu ajutorul microscopului.

Afară de aceasta, vor fi studiate şi alte proprietăţi fizice ale cristalelor care prezintă interes atît din punct de vedere ştiinţific cît mai ales din acela practic, cum sînt, de exemplu, proprietăţile fizice legate de coeziune (proprietăţile mecanice) sau cele electrice.

A. Optica cristalelor

Proprietăţile optice sînt cele mai importante proprietăţi fizice ale cristalelor, deoarece cu ajutorul lor mineralele pot fi recunoscute şi descrise cu uşurinţă. Reacţia cristalelor faţă de lumina care le străbate este foarte variată şi caracteristică, depinzînd atît de natura luminii cît şi de structura materiei cristaline. Fiecare mineral cristalizat îşi are constantele sale optice caracteristice, care pot fi mai uşor determinate, şi cu mai multă fineţe, decît celelalte constante fizice. De aceea, studiul proprietăţilor optice ale mineralelor este mijlocul cel mai lesnicios şi în acelaşi timp cel mai practic pentru determinarea mineralelor, fiind adesea chiar singurul mijloc de determinare. El permite nu numai recunoaşterea mineralelor izolate şi bine dezvoltate, ci şi a fragmentelor mici de minerale. Pentru studiul optic al mineralelor se confecţionează secţiuni foarte subţiri, transparente, de minerale şi de roci care se studiază cu ajutorul microscopului polarizant.

1. Noţiuni preliminare

Teoriile asupra naturii luminii sînt studiate în fizică. Fenomenele optice care se observă la cristale se pot explica practic prin teoria ondulaţiei, care, deşi nu mai satisface din punctul de vedere al fizicii moderne, dă totuşi posibilitatea înţelegerii intuitive a opticii cristalelor.

Vibraţie şi undă. În această ipoteză, lumina se datoreşte unor oscilaţii rectilinii în jurul unui punct de echilibru O, care pot fi considerate ca proiecţia unei mişcări circulare uniforme, a particulelor luminoase, văzută dintr-un punct al planului de rotaţie (fig. 221). Această mişcare oscilatorie este o mişcare periodică cu viteză variabilă a particulei luminoase, avînd viteza maximă în momentul trecerii prin punctul de echilibru O şi scăzînd treptat la zero în poziţia de depărtare maximă a particulei faţă de centru.

Mişcarea de vibraţie la care este supusă o particulă luminoasă se transmite într-un mediu perfect elastic şi particulelor învecinate, printr-o mişcare simultană şi uniformă într-o direcţie perpendiculară pe direcţia de vibraţie, deci în direcţia de propagare a luminii. Rezultatul acestor mişcări este o miş-

Scanned with OKEN Scanner

care ondulatorie, o mişcare sinusoidală, o undă, reprezentată grafic printr-o sinusoidă (fig. 221).

Caracteristicile acestei mişcări vibratorii sînt:

amplitudinea mişcării a, adică distanţa Oa între punctul de echilibru O şi poziţia de depărtare maximă a particulei oscilante m;

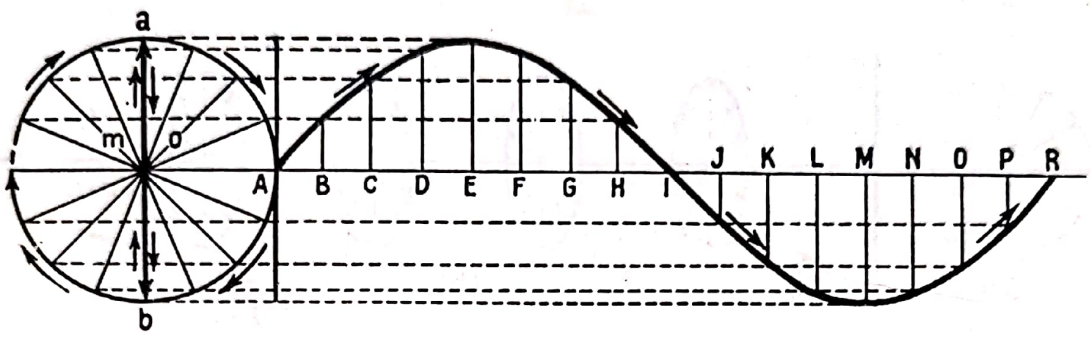


Fig. 221. Reprezentarea grafică a mişcării ondulatorii şi elementele ei:
m — particula luminoasă oscilantă; oa, ob — amplitudinea mişcării; AR — lungimea de undă.

intensitatea I, care este proporţională cu pătratul amplitudinii;

frecvenţa ν, care este numărul oscilaţiilor pe secundă;

perioada T, care reprezintă timpul în care se efectuează o oscilaţie completă; ea este egală cu inversul frecvenţei $T = 1/\nu$

lungimea de undă, distanţa AR pe care s-a transmis mişcarea de vibraţie în timp ce particula m a efectuat o oscilaţie completă, adică în timpul unei perioade; ea se înseamnă cu λ; fracţiunile acestei distanţe se notează prin: $\lambda/4$ pentru porţiunea AE, $\lambda/2$ pentru porţiunea AI şi $3\ \lambda/4$ pentru distanţa AM;

viteza de propagare a mişcării, distanţa pînă la care s-a transmis mişcarea de vibraţie într-o secundă, care se exprimă prin raportul între lungimea de undă şi perioadă (λ/T); pentru lumină este de 300 000 km/s în vid şi se notează cu c; între frecvenţă şi perioadă fiind raporturi inverse, rezultă $c = \nu . \lambda$;

faza mişcării φ, care este unghiul care determină poziţia particulei luminoase pe cercul mişcării uniforme, definind poziţia particulei pe sinusoidă la un moment dat.

Două mişcări vibratorii cu aceeaşi perioadă se zice că sînt în *concordanţă de fază*, dacă au început în acelaşi timp sau dacă au o diferenţă de timp egală cu un număr întreg de perioade; ele sînt în *discordanţă de fază*, dacă diferenţa dintre ele este o fracţiune de perioadă.

Diferitele feluri de radiaţii cunoscute se deosebesc prin lungimile lor de undă, care au valori foarte variate, valori care depind şi de natura mediului străbătut; de aceea, ele se dau pentru vid.

Astfel sînt:

— radiaţii cu lungimi mari de undă, de la 2 mm la 10 km, ca, de exemplu, undele hertziene (electromagnetice) din telegrafia şi telefonia fără fir (radiotelegrafie);

— radiaţii cu lungimi de undă mici, ale căror dimensiuni se măsoară în unităţi angstrom*, ca: radiaţiile infraroşii (termice), cu λ cuprinsă între 0,3 mm şi 7 600 Å, radiaţiile luminoase, cu λ între 7 600 Å pentru roşu-extrem şi 4 000 Å pentru violetul-extrem, radiaţiile ultraviolete, cu efecte fotochimice, între 4 000 şi 1 000 Å, şi radiaţiile X, cu λ între 12,4 şi 0,17 Å. Lungimi de undă şi mai mici au radiaţiile γ ale corpurilor radioactive.

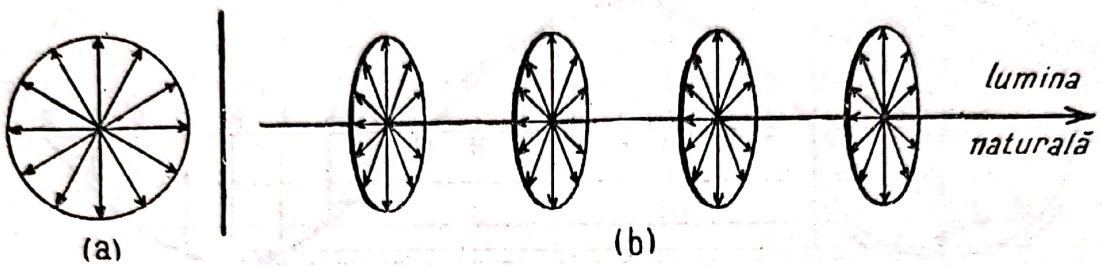


Fig. 222. Lumina naturală cu direcţiile ei de vibraţie:
a — vedere în direcţia propagării; *b* — vedere laterală.

Pentru studiul proprietăţilor optice ale cristalelor se întrebuinţează lumina albă a soarelui şi luminile monocromatice, care conţin radiaţii numai de o anumită lungime de undă şi care pot fi produse în mod artificial. Lumina monocromatică se întrebuinţează pentru determinări precise.

Lumină naturală, lumină polarizată. În lumina naturală, vibraţiile particulelor luminoase se fac în toate direcţiile unui plan perpendicular pe direcţia de propagare a luminii (fig. 222). Astfel de vibraţii pot avea loc în mediile izotrope, unde toate direcţiile sînt echivalente.

Cînd lumina se propagă într-un mediu anizotrop, vibraţiile nu se mai pot efectua decît numai într-o singură direcţie perpendiculară pe direcţia de propagare pentru o rază dată. Mişcarea ondulatorie se propagă într-un singur plan, ce cuprinde direcţia de vibraţie şi direcţia de propagare, şi care se numeşte plan de vibraţie. În cazul acesta, lumina se numeşte lumină polarizată. Planul perpendicular pe planul de vibraţie şi care cuprinde direcţia razei se numeşte *plan de polarizaţie* (fig. 223).

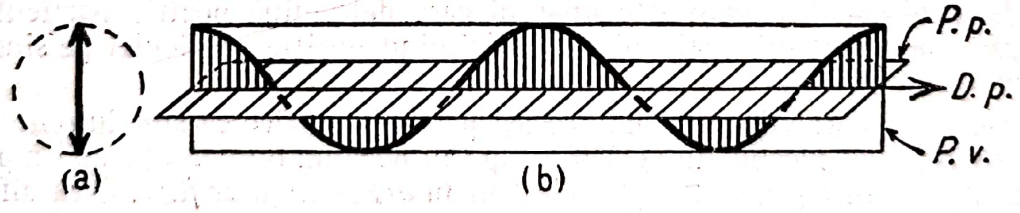


Fig. 223. Lumina polarizată:
a — azimutul de vibraţie; *b* — vedere laterală. *D.p.* — direcţia de propagare; *P·v* — planul de vibraţie; *P·p* — planul de polarizaţie.

Interferenţe. Două mişcări vibratorii care acţionează asupra unei particule în acelaşi plan şi în aceeaşi direcţie şi avînd aceeaşi lungime de undă vor

* $\text{Å} = \frac{1}{100\,000\,000}\,\text{cm} = 10^{-8}\,\text{cm}$.

interfera, dînd naştere unei a treia mişcări vibratorii, a cărei amplitudine depinde de diferenţa de fază sau de drum a celor două vibraţii componente.

Dacă diferenţa de fază este un λ întreg sau un multiplu de λ, vibraţiile se vor însuma, dînd naştere unei unde cu amplitudinea mărită, căreia îi corespunde o creştere de intensitate a luminii (interferenţă pozitivă) (fig. 224, *a*).

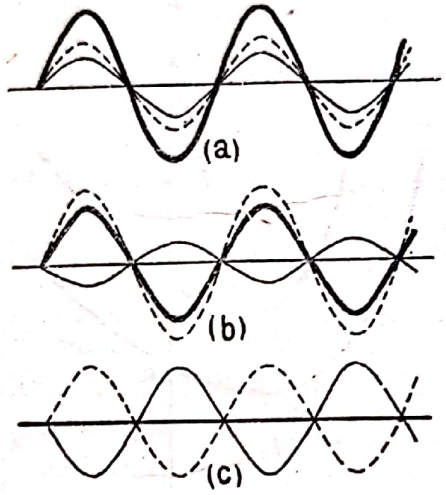


Fig. 224. Interferenţa a două mişcări ondulatorii:
a — interferenţă pozitivă; *b* — interferenţă negativă cu amplitudine scăzută; *c* — interferenţă negativă cu amplitudine nulă.

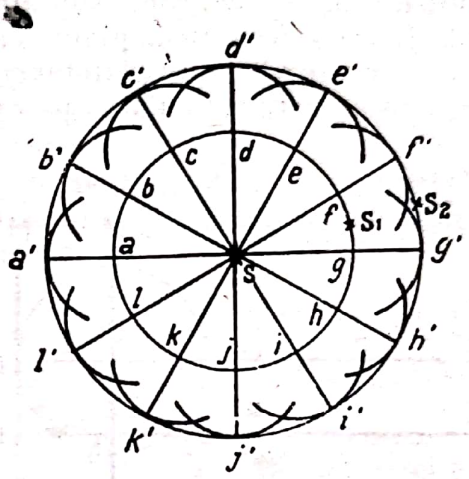


Fig. 225. Suprafeţe de undă sferice în medii izotrope.

Dacă diferenţa de fază este un număr nepereche de λ/2, unda rezultantă va avea o amplitudine scăzută, eventual nulă (interferenţă negativă) (fig. 224, *b* şi *c*).

Propagarea luminii. *Suprafaţa de undă.* Într-un mediu omogen, lumina se propagă în linie dreaptă în toate direcţiile din jurul unui punct luminos şi se răspîndeşte după suprafeţe a căror formă variază după cum mediul este optic izotrop sau anizotrop şi care poartă numele de suprafeţe de undă.

1. Izotrope din punct de vedere optic sînt corpurile necristalizate şi cristalele din sistemul cubic, iar cristalele din celelalte sisteme sînt optic anizotrope.

În mediile optic izotrope, viteza de propagare a vibraţiilor luminoase este egală în toate direcţiile, astfel că, după unitatea de timp, vibraţiile ajung pînă la o infinitate de puncte egal depărtate de centrul luminos, situate pe o suprafaţă de undă de formă sferică. Aceste puncte constituie centre de emisiune a unor noi unde sferice, care se suprapun şi sînt înfăşurate de o nouă suprafaţă de undă sferică, concentrică cu prima (fig. 225).

2. În cazul mediilor optic anizotrope, viteza de propagare a luminii variază cu direcţia, aşa încît după unitatea de timp impulsia luminoasă ajunge în unele direcţii mai departe decît în alte direcţii, iar suprafaţa de undă, constituită din totalitatea punctelor pînă unde se propagă mişcarea în unitatea de timp, nu mai este o sferă, ci este o suprafaţă închisă, avînd, în cazul cel mai general, forme asemănătoare unor elipsoizi.

Acest fel de a explica propagarea luminii cu ajutorul suprafeţelor de undă constituie principiul lui Huyghens.

Unda plană. Dacă ne închipuim o undă luminoasă plecată de la Soare, numai o mică porțiune a acestei unde va atinge Pămîntul. Față de distanța enormă de la Soare la Pămînt, razele de lumină pot fi socotite ca paralele, iar porțiunea de undă ce atinge Pămîntul poate fi socotită plană și se numește *undă plană.*

1. Într-un mediu izotrop, suprafața de undă fiind o sferă, unda plană, care tinde să se confunde cu un plan tangent la sferă, este perpendiculară pe raza

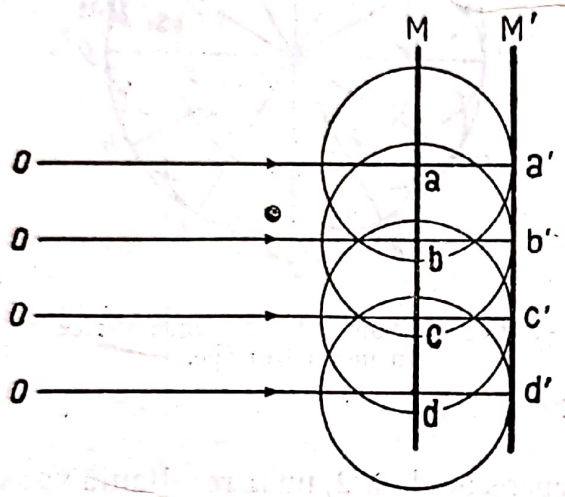


Fig. 226. Propagarea undei plane (M, M') în medii izotrope.

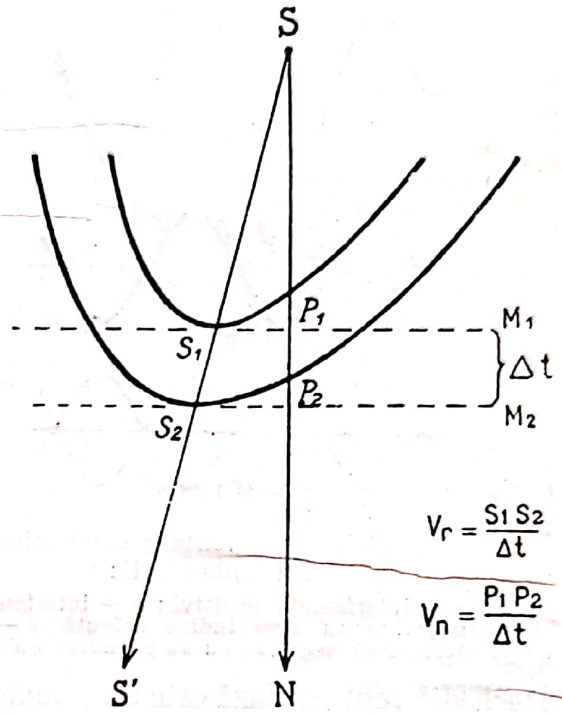


Fig. 227. Propagarea luminii în medii anizotrope:
SS_1 — direcția de propagare a razei; SN — direcția normalei la unda plană (M_1, M_2); Vr — viteza razei; Vn — viteza normalei.

sferei, adică pe direcția de propagare a vibrației, și se propagă paralel cu ea însăși (fig. 226).

2. Într-un mediu anizotrop, suprafața de undă ne mai fiind o sferă, unda plană este, în general, oblică pe direcția de propagare a razelor luminoase. În astfel de medii trebuie făcută deosebirea între viteza de propagare a razei și viteza de propagare a undei, care se măsoară pe normala la unda plană. În figura 227, în timp ce raza se propagă din S_1 pînă în S_2, unda plană (M_1) se deplasează din P_1 pînă în P_2, așa încît viteza razei (V_r) este dată de raportul $S_1S_2 : \Delta t$, iar viteza de undă sau viteza normalei (V_n) este $P_1P_2 : \Delta t$.

1. În mediile izotrope, viteza razei și viteza normalei coincid, unda plană fiind perpendiculară pe direcția razei. 2. În mediile anizotrope, direcția razei și direcția normalei fac între ele un unghi. În studiile optice însă se va lua în considerare numai direcția normalei, încît atunci cînd se va vorbi de viteza de propagare, ne vom referi totdeauna la viteza normalei la undă.

2. Reflexia şi refracţia luminii în medii izotrope

O undă luminoasă care cade pe o suprafaţă ce separă două medii izotrope de densităţi diferite este despărţită în trei părţi: o parte este reflectată şi se întoarce în mediul din care a venit, o altă parte este refractată, străbate în mediul al doilea şi este transmisă, schimbîndu-şi direcţia şi viteza de propagare, şi a treia parte este absorbită, adică anulată, în mediul al doilea. De raportul ce se stabileşte între cele trei părţi în care se desparte unda incidentă, depinde luciul, transparenţa şi culoarea mineralelor.

Lăsînd la o parte pentru moment fenomenul absorbţiei, de care este legată în primul rînd culoarea mineralului, se ia în considerare numai reflexia şi mai ales refracţia luminii în medii izotrope.

Legile reflexiei, cunoscute încă din antichitate, arată că raza incidentă *RO*, raza reflectată *OR'* şi normala *N* se găsesc în acelaşi plan, numit planul de incidenţă, iar unghiul de incidenţă *i* este egal cu unghiul de reflexie *i'* (fig.228).

Legile refracţiei. O rază de lumină care pătrunde dintr-un mediu întraltul îşi schimbă în general direcţia, adică se refractă, din cauza schimbării vitezei de propagare. Între viteza razei incidente şi viteza razei refractate este un raport constant egal cu raportul sinusurilor unghiului de incidenţă şi al celui de refracţie.

Ca şi în fenomenul reflexiei, în mediile izotrope, raza incidentă, raza refractată şi normala se află în acelaşi plan, ceea ce, în general, nu este cazul pentru mediile anizotrope.

Legea refracţiei se deduce foarte uşor cu ajutorul principiului lui Huyghens (fig. 229). Fie

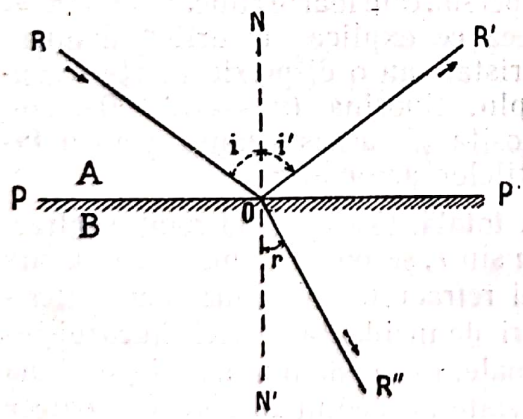


Fig. 228. Reflexia şi refracţia luminii în medii izotrope.

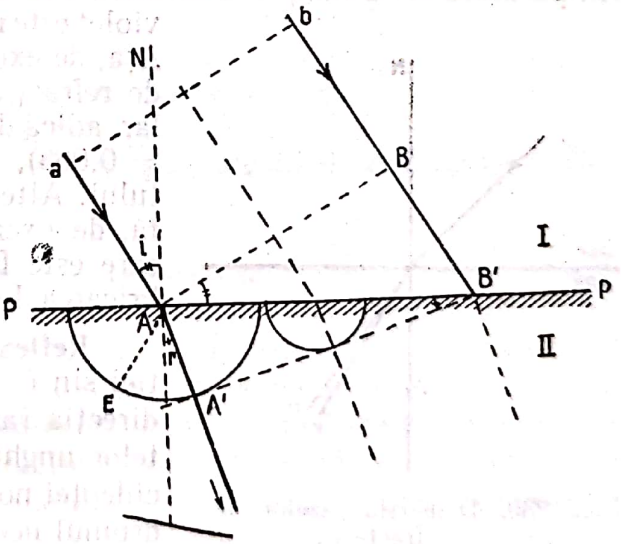


Fig. 229. Refracţia luminii în medii izotrope. Construcţia lui Huyghens:
AB — frontul de undă incident; *A'B'* — frontul de undă refractat.

un fascicul de raze paralele *ab* care cade pe suprafaţa *PP'* dintre două medii izotrope I şi II de densităţi diferite. În momentul cînd raza *a* atinge suprafaţa în punctul *A*, frontul de undă este *AB*. Pînă ce raza *b* ajunge şi ea la suprafaţa despărţitoare, raza *a* se propagă în mediul II cu o viteză,

să zicem, mai mică decît în mediul I, pînă la o sferă cu raza $AA' < BB'$. Unda plană refractată este acum $A'B'$, care se obține ducînd tangenta din B' la suprafața de undă propagată din A. Distanțele AA' și BB', fiind parcurse în același timp, sînt proporționale cu vitezele razelor în mediile respective (V_2 și V_1). Din triunghiurile dreptunghice ABB' și $B'AA'$ se scot valorile acestor distanțe în funcție de unghiurile i și r și făcînd rapoartele lor, se obține relația refracției:

$$\frac{BB'}{AA'} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{\sin i}{\sin r} = n,$$

de unde $\sin i = n \sin r$.

Aceste rapoarte sînt constante, deoarece vitezele de propagare pentru fiecare mediu sînt constante.

Indicele de refracție. În relația refracției, constanta n este indicele de refracție al mediului II, în raport cu mediul I, care se ia de obicei aerul, al cărui indice de refracție este, practic, egal cu unitatea. Indicii de refracție a două medii transparente sînt invers proporționali cu viteza de propagare a luminii în mediile respective:

$$n = \frac{n_2}{n_1} = \frac{V_1}{V_2},$$

cum rezultă și din relația refracției, în care înlocuim n cu $n_2 : n_1$.

Indicii de refracție variază nu numai după mediul considerat, ci și cu temperatura și cu lungimea de undă a luminii întrebuințate, și anume n pentru violet este mai ridicat decît pentru roșu (fig. 230). Așa, de exemplu, la diamant diferența indicilor de refracție ai razelor extreme ale spectrului solar, adică dispersia, este foarte ridicată ($n_v - n_r = 0{,}063$), ceea ce explică „focurile" diamantului. Alte cristale au o dispersie foarte scăzută, de exemplu, fluorina ($n_v - n_r = 0{,}0006$), care este folosită din această cauză pentru fabricarea lentilelor acromatice.

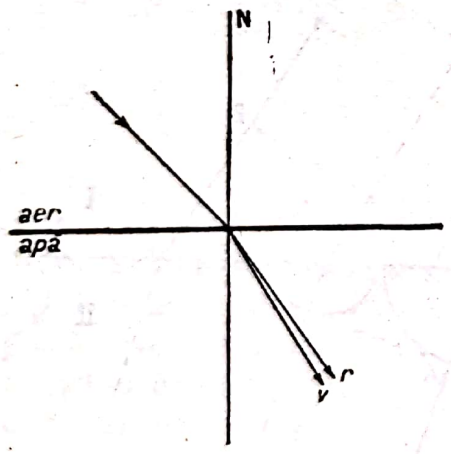


Fig. 230. Dispersia razelor refractate:
r — direcția razei refractate pentru roșu; v — direcția razei refractate pentru violet.

Reflexia totală. Considerînd relația refracției $\sin i = n \sin r$, se poate stabili cu ușurință direcția razei refractate corespunzătoare diferitelor unghiuri de incidență. Astfel, în cazul incidenței normale, razele de lumină își continuă drumul nedeviate în mediul al doilea, deoarece unghiul i fiind zero și unghiul r va fi zero.

În cazul obișnuit al incidenței oblice, cînd raza de lumină trece dintr-un mediu mai puțin dens într-unul mai dens, atunci raza refractată se va apropia de normală; n fiind mai mare decît 1, $\sin r$ va trebui să fie mai mic decît $\sin i$, deci $r < i$.

Dacă $i = 90°$ (incidență razantă), atunci unghiul r are valoarea maximă, care se notează cu t, și se numește unghiul limită de refracție. Relația refrac-

ției devine sin r = sint t = $1/n$. Această valoare este, ca și indicele de refracție, o constantă a mediului considerat.

În cazurile cînd o rază de lumină trece dintr-un mediu mai dens într-un mediu mai puțin dens, fenomenul se petrece în sens invers (fig. 231).

Pentru ca o rază să poată ieși dintr-un mediu mai dens într-unul mai puțin dens, trebuie ca unghiul de incidență din mediul mai dens să fie mai mic decît unghiul t din relația precedentă. În cazul acesta, raza refractată se depărtează de normală în mediul mai puțin dens (r_1.)

Dacă unghiul de incidență este egal cu unghiul t din relația dată, raza se propagă razant (r_2). Mai departe, este ușor de văzut că dacă unghiul de incidență este mai mare ca unghiul t, atunci razele din mediul mai dens se vor reflecta pe suprafața despărțitoare, netrecînd nici una în mediul mai puțin dens (r_3). În cazul acesta, reflexia este totală, iar unghiul t din relația de mai sus devine *unghi limită de reflexie totală*. Însemnînd cu n indicele de refracție al mediului mai puțin dens și N pe acela al mediului mai dens, relația refracției pentru unghiul limită devine:

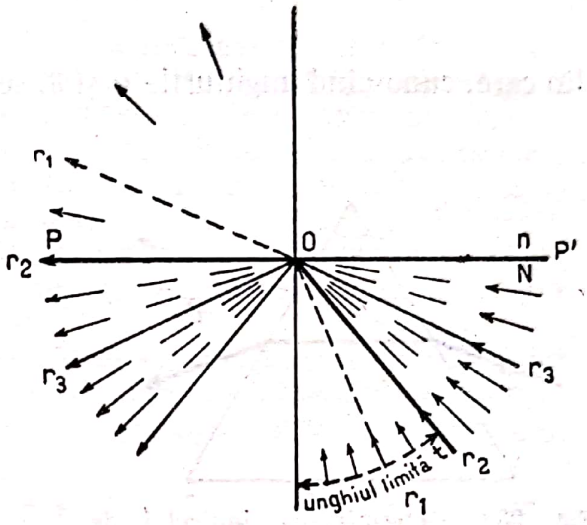


Fig. 231. Trecerea luminii dintr-un mediu mai dens într-un mediu mai puțin dens. Reflexia totală (r_3 și r_3).

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\sin t}{\sin 90^\circ} = \frac{n}{N}, \quad \text{adică} \quad \sin t = \frac{n}{N},$$

de unde $n = N \sin t$. Această formulă ne servește la determinarea indicelui de refracție al mineralelor.

Determinarea indicelui de refracție. Indicele de refracție este o constantă caracteristică a cărei cunoaștere este foarte importantă pentru identificarea unui mineral. Se cunosc mai multe metode cu ajutorul cărora se poate determina indicele de refracție. Unele se bazează pe fenomenul refracției, iar altele, pe acela al reflexiei totale. Prima categorie cuprinde metoda prismei și metoda imersiunii, iar a doua, metoda refractometrului și metoda lui Becke.

Deoarece indicele de refracție variază cu lungimea de undă, măsurătorile exacte se fac în lumină monocromatică.

Metoda prismei este cea mai exactă, dar mai puțin practică, deoarece comportă prisme perfect șlefuite. Se taie din mineralul de studiat o prismă triunghiulară sau se aleg cristale care au două fețe ce fac între ele un unghi ascuțit (ω) și se măsoară acest unghi la goniometru. Se trimite o rază de lumină monocromatică pe una din fețe și se caută cu luneta raza refractată ce iese prin cealaltă față, măsurîndu-se unghiul δ între cele două raze. Acest unghi are

valoarea minimă cînd direcţia razei refractate ce se propagă în interiorul prismei este perpendiculară pe bisectoarea unghiului ω (fig. 232).

În acest caz, relaţia refracţiei devine:

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\sin \frac{\omega + \delta}{2}}{\sin \frac{\omega}{2}},$$

din care, cunoscînd unghiurile ω şi δ, se obţine n.

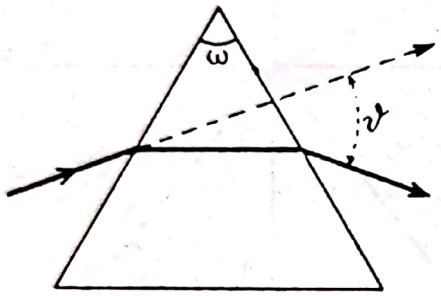


Fig. 232. Determinarea indicelui de refracţie prin metoda prismei.

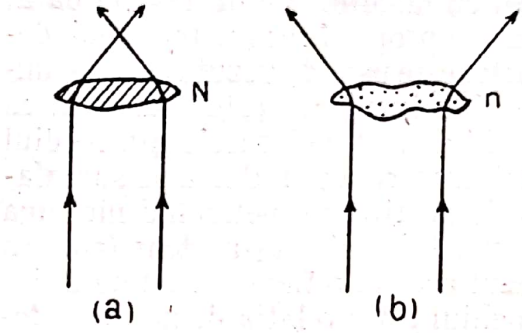


Fig. 233. Determinarea indicelui de refracţie prin metoda imersiunii:
a — mineralul mai refringent (*N*); *b* — mineralul mai puţin refringent (*n*) decît lichidul de imersiune.

Metoda imersiunii, propusă de Schroeder van der Kolk, constă în compararea indicelui de refracţie al mineralului de studiat cu indicii mai dinainte determinaţi ai unor lichide cunoscute. Ea se bazează pe observaţia că un fragment de mineral cristalizat introdus într-un lichid de aceeaşi refringenţă îşi pierde conturul, devenind invizibil, dacă este incolor, din cauză că lumina trece nedeviată din lichid în mineral, şi invers. Dacă însă indicii diferă, atunci limitele mineralului sînt distincte, iar mineralul apare reliefat, şi anume: dacă mineralul este mai refringent, el strînge razele de lumină ca o lentilă convergentă, producînd o dungă luminoasă în marginea lui (relief pozitiv), iar dacă indicele mineralului este mai mic decît al lichidului, atunci razele de lumină se împrăştie ca la o lentilă divergentă, astfel că lumina se adună la exteriorul fragmentului (relief negativ), cum reiese din figura 233.

Pentru a determina indicele de refracţie al unui mineral cu ajutorul imersiunii, se aleg două lichide, unul cu indicele de refracţie mai mare şi altul cu indicele mai mic decît al mineralului, şi se amestecă pînă dispare complet conturul mineralului, al cărui indice este acum egal cu acela al lichidului. În acest moment se determină indicele de refracţie al lichidului cu refractometrul. Precizia determinărilor poate fi dusă pînă la a treia zecimală. Lichidele întrebuinţate trebuie să fie stabile, incolore şi să nu reacţioneze cu mineralele. Unele din ele sînt solubile în apă, altele în benzen. Se întrebuinţează în mod curent următoarele lichide:

apă	1,333	benzen	1,502
eter	1,357	α monobrom naftalină	1,660
alcool	1,362	iodură de metilen	1,740
butirat de etil	1,386	*idem*, saturată cu sulf	1,778
valerat de etil	1,393		
glicerină	1,473		

Metoda imersiunii este avantajoasă, deoarece permite folosirea și de fragmente mici de minerale.

Metoda refractometrului. Se poate determina indicele de refracție al unui mineral, măsurînd, cu ajutorul unui aparat numit refractometru, unghiul limită de reflexie totală al acelui mineral. Aparatul este constituit dintr-o emisferă de sticlă foarte refringentă, ce se poate roti în jurul unei axe perpendiculare pe planul ecuatorial, dintr-o lunetă mobilă cu fir reticular, a cărei axă de rotație este cuprinsă în planul ecuatorial, și dintr-un cerc gradat vertical, pentru citiri. Emisfera de sticlă, al cărei indice de refracție trebuie să fie mai mare decît acela al substanței de studiat, se confecționează de obicei dintr-o sticlă cu bază de plumb ($N = 1{,}9$).

Pe planul ecuatorial al emisferei de sticlă se așază o picătură din lichidul al cărui indice urmează să fie determinat sau o placă din mineralul de studiat, care se lipește pe sticlă cu ajutorul unui lichid refringent, avînd un indice mai mare decît al mineralului.

Unghiul limită poate fi determinat fie prin reflexie totală, fie prin incidență razantă.

În primul caz, se luminează emisfera de sticlă lateral, de jos în sus. O parte din raze vor trece în mineral, iar razele a căror incidență este mai mare decît unghiul limită vor fi reflectate total. Se rotește luneta și se pune la punct în momentul cînd cîmpul ei este împărțit în două jumătăți; una luminată, sus, corespunzătoare domeniului de reflexie totală, și alta întunecată, jos. Suprapunînd firul reticular pe limita de luminozitate, se obține unghiul căutat t (fig. 234, *a*). Cu ajutorul formulei $n = N \sin t$, se află indicele de refracție al mineralului.

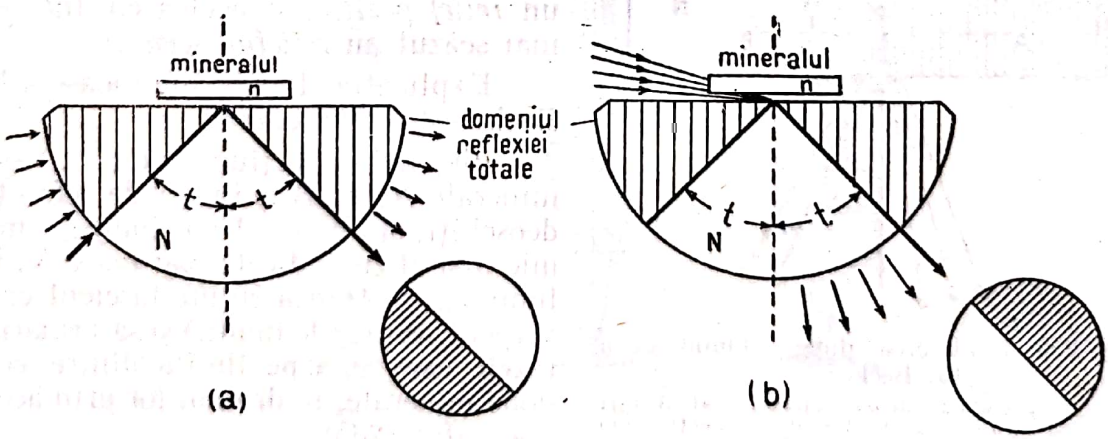


Fig. 234. Determinarea indicelui de refracție cu ajutorul refractometrului pe baza folosirii fenomenului reflecției totale:
a — incidența razelor dinspre mediul mai refringent (reflexie totală); *b* — incidența razelor dinspre mediul mai puțin refringent; *t* — unghiul de reflexie totală; *N* — indicele de refracție al emisferei de sticlă de plumb; *n* — indicele de refracție al mineralului.

În al doilea caz, se luminează emisfera lateral, de sus în jos. Razele de lumină pătrund în emisfera de sticlă în cuprinsul unghiului t, astfel că în lunetă jumătatea de sus va fi întunecată, iar cea de jos luminată (fig. 234, *b*).

Dunga luminoasă a lui Becke. În studiile care se fac la microscop, se întrebuinţează în mod curent o metodă lesnicioasă pentru determinarea relativă a indicelui de refracţie al mineralelor, numită metoda lui Becke, care se bazează tot pe fenomenul reflexiei totale. Metoda constă în a compara, într-o secţiune subţire de mineral sau de rocă, indicii de refracţie ai mineralelor alăturate sau indicii mineralelor cu acela al balsamului de Canada, în care se montează de obicei secţiunile*.

Pentru aceasta, se pune la punct, în cîmpul microscopului, limita dintre două minerale sau limita între un mineral şi balsam şi se observă fenomenele ce se manifestă pe aceste limite în timp ce tubul microscopului este mişcat în sus şi în jos.

Se vizează de exemplu, limita dintre un grăunte de cuarţ şi balsamul de Canada. Cuarţul, fiind anizotrop, are indicii cuprinşi între 1,544 şi 1,553, iar balsamul, izotrop, are indicele 1,54, deci mai mic decît aceia ai cuarţului.

Ridicînd puţin tubul microscopului, se observă la limita celor două medii o dungă luminoasă, numită „dunga luminoasă a lui Becke", ce se mişcă înspre mediul cu indicele mai mare, în cazul nostru cuarţul. Dacă, din contra, se coboară tubul microscopului, atunci dunga luminoasă intră în mediul mai puţin refringent, în balsamul de Canada.

Acelaşi fenomen se observă şi la limita a două minerale cu indici diferiţi. Cu ajutorul lui se poate preciza care mineral are indicele de refracţie mai mare şi chiar determina cu aproximaţie indicele unui mineral necunoscut, dacă acesta se învecinează cu minerale ai căror indici sînt cunoscuţi.

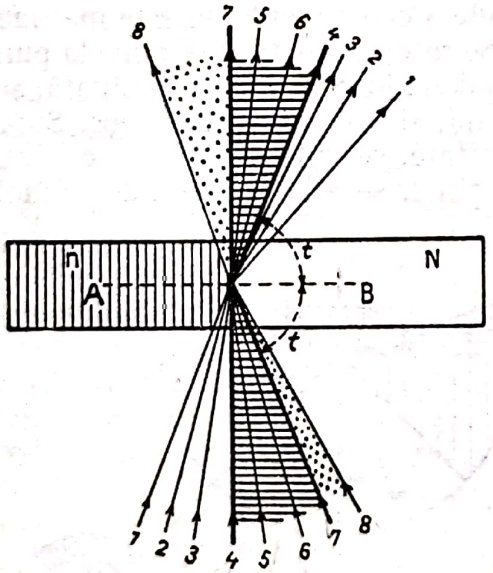


Fig. 235. Explicarea dungii luminoase a lui Becke:
A — mineralul cu indice de refracţie mai mic (*n*);
B — mineralul cu indice de refracţie mai mare (*N*).

Mineralele care au indicele mai mare decît al balsamului, se zice că au un *relief pozitiv*, şi acelea cu indicele mai scăzut au *relief negativ*.

Explicaţia dungii luminoase a lui Becke este următoarea:

Fie, într-o secţiune subţire, două minerale *A* şi *B* cu indici de refracţie deosebiţi, şi anume *A* cu indicele mai mic *n* şi *B* cu indicele mai mare *N*. Să luminăm secţiunea cu un fascicul convergent de raze de lumină şi să urmărim razele care cad pe limita dintre cele două minerale, în drumul lor prin acestea** (fig. 235).

* Secţiunile studiate la microscop au o grosime de 0,02 — 0,03 mm şi sînt montate în balsam de Canada între două lame de sticlă.

** Pentru a simplifica, se face abstracţie de refracţia suferită de razele de lumină la limita dintre minerale şi balsamul în care sînt montate.

Razele *1*, *2*, *3*, care trec prin mineralul *A*, cu indicele de refracţie mic, se refractă şi trec în mineralul *B*, mai refringent, apropiindu-se de normală. Raza *4*, care cade razant, se refractă sub unghiul limită *i*. Razele *5* şi *6*, care trec prin mineralul mai refringent *B*, avînd unghiul de incidenţă mai mare decît unghiul limită, se reflectă total şi se întorc tot înspre mineralul *B*. Raza *7*, căzînd sub unghiul limită, se refractă razant, şi abia razele următoare, de exemplu, *8*, cu unghiul de incidenţă mai mic decît acela al reflexiei totale, pot să treacă din mineralul *B* în mineralul *A* cu indicele mai mic. În felul acesta, razele de lumină se concentrează de partea mineralului cu indicele mai mare.

În cîmpul de observaţie al microscopului, imaginea mineralelor este mărită şi inversată (fig. 236, *a*). După cum se poate vedea în schemele alăturate, cînd se ridică tubul microscopului, se ridică planul focal al ocularului, din care cauză dunga luminoasă a lui Becke apare în partea mineralului cu indicele mai ridicat (fig. 236, *b*); din contra, la coborîrea tubului, dunga luminoasă apare în partea mineralului cu indicele mai mic (fig. 236, *c*).

Se înţelege că dacă cele două minerale au indicii de refracţie egali, nu se mai observă dunga luminoasă a lui Becke.

Metoda aceasta permite numai o determinare relativă, care se bazează pe comparaţia cu un mineral al cărui indice este cunoscut. Astfel, se pot deosebi în mod curent feldspaţii potasici, plagioclazii acizi şi plagioclazii bazici, comparîndu-le indicii cu aceia ai cuarţului şi balsamului.

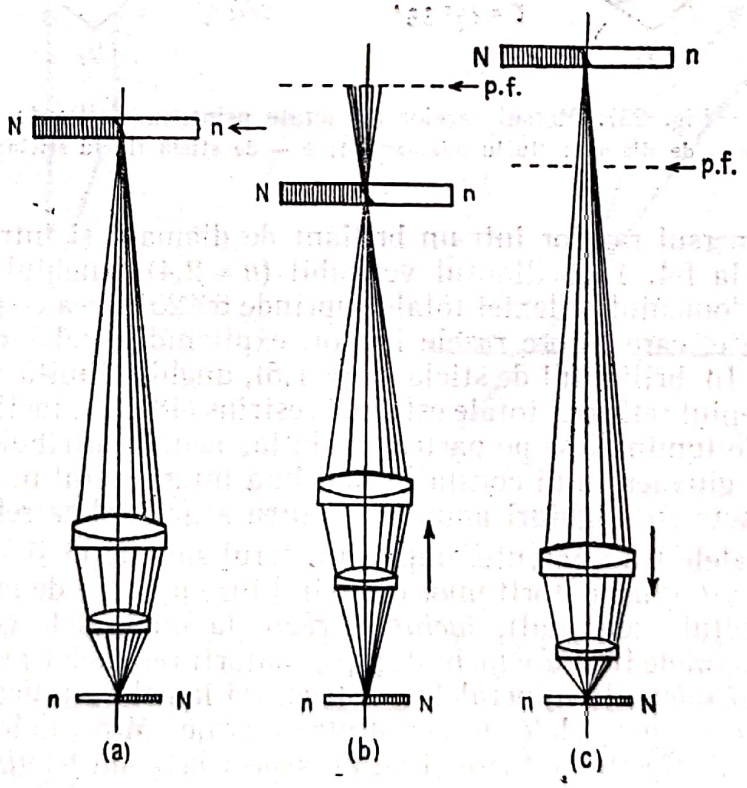


Fig. 236. Explicarea deplasării dungii lui Becke prin mişcarea tubului microscopului:

a — imaginea pusă la punct; *b* — ridicarea tubului microscopului; *c* — coborîrea tubului microscopului; *p. f.* — planul focal al ocularului; *N* — mineralul mai refringent; *n* — mineralul cu indicele de refracţie mai mic.

Luciul mineralelor. O consecință a acțiunii combinate a reflexiei și refracției luminii la suprafața cristalelor este luciul mineralelor, care este condiționat de netezimea suprafeței cristalului și mai ales de indicele de refracție al lui.

Mineralele transparente cu indicele de refracție mare au *luciu adamantin*, ca, de exemplu, diamantul, blenda, pe cînd mineralele cu indice mic prezintă un *luciu sticlos* (silicații, în general). Deosebirea se explică prin reflexiile interne, mult mai numeroase la mineralele foarte refringente, din cauza domeniului de reflexie totală mai mare, care face ca o parte a luminii ce intră să nu mai poată ieși din cristal decît întorcîndu-se spre sursă. În figura 237, *a*

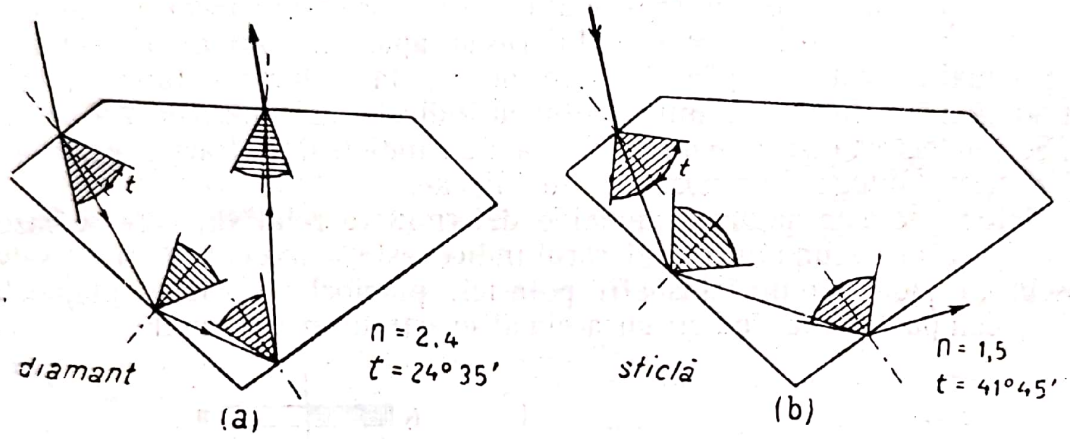


Fig. 237. Mersul razelor refractate printr-un briliant:
a — de diamant (luciu adamantin); *b* — de sticlă (luciu sticlos).

și *b* se vede mersul razelor într-un briliant de diamant și într-un briliant de sticlă, tăiate la fel. În briliantul veritabil ($n = 2,4$), unghiul limită este de 24° 35′, încît domeniul reflexiei totale cuprinde 65°25′, ceea ce produce reflexii interne repetate, care întorc razele înapoi, explicînd astfel luciul puternic al diamantului. În briliantul de sticlă ($n = 1,5$), unghiul limită fiind mai mare (41°45′), domeniul reflexiei totale este mai restrîns (48°15′), încît prin reflexiile interne raza de lumină iese pe partea cealaltă, nemaicontribuind la întărirea luciului. Arta giuvaergiului constă tocmai în a întări luciul unui briliant prin tăieturi de fațete cu unghiuri anumite, pentru a multiplica reflexiile interne.

La mineralele transparente, după caracterul suprafeței și structură se mai deosebesc: *luciul gras*, datorit unor reflexii difuze produse de numeroase incluziuni mici (sulful, nefelinul), *luciul de ceară* la mineralele coloidale, *luciul mătăsos* la mineralele fibroase (azbest, gips), datorit reflexelor produse de fibrele paralele, *luciul sidefos* la mineralele cu structură lamelară (mică, gips), datorit reflexiei totale pe peliculele de aer dintre clivaje. Mineralele fin poroase și pulverulente sînt lipsite de luciu și au un aspect *mat* sau *pămîntos* (creta, caolinul, ocrul).

La mineralele metalice, de obicei opace, deși cea mai mare parte a luminii este absorbită, totuși o mică parte poate fi reflectată intern, producînd un luciu *metalic* (galenă, pirită etc.), respectiv *semimetalic* (cinabru, hematit).

3. Refracţia luminii în medii anizotrope: birefringenţa şi polarizaţia luminii

Prin refracţia luminii în corpurile amorfe şi în cristalele izotrope (cubice) ia naştere o singură rază refractată, de aceea aceste corpuri se mai numesc şi monorefringente. În cirstalele optic anizotrope însă, o rază de lumină se descompune în două raze refractate, ce se propagă în două direcţii diferite şi cu viteze deosebite; raza incidentă este deci dublu refractată, iar fenomenul se numeşte birefringenţă sau dublă refracţie.

Birefringenţa a fost observată mai întîi de către Erasmus Bartolinus (1669) la spatul de Islanda, care, cum se ştie, este un calcit cristalizat în romboedri mari şi perfect transparenţi. Acesta este singurul mineral la care dubla refracţie se poate uşor observa cu ochii liberi.

Se lasă să cadă pe faţa unui romboedru de calcit o rază de lumină, care a fost izolată cu ajutorul unor diafragme. Privind pe faţa opusă a romboedrului, se observă două raze refractate, două deschideri luminoase, în loc de una, avînd fiecare o intensitate luminoasă mai redusă ca a razei incidente (fig. 238).

Mai simplu, se poate face experienţa aşezînd un romboedru de calcit pe o foaie de hîrtie pe care se află desenat un punct. Privind prin romboedru, se văd două imagini ale punctului, care corespund la cele două raze refractate.

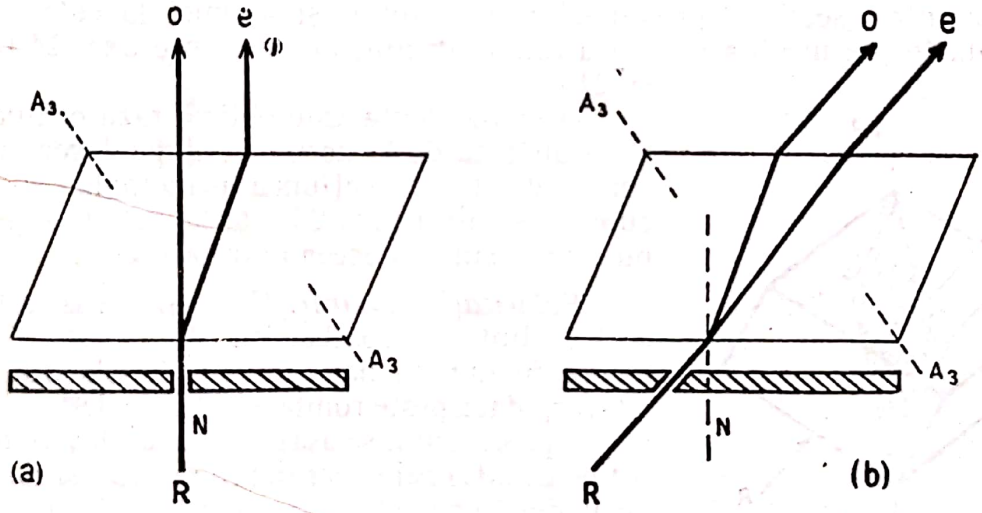


Fig. 238. Fenomenul dublei refracţii la calcit. Mersul razelor refractate:
a — incidenţă normală; *b* — incidenţă oblică; *o* — raza ordinară; *e* — raza extraordinară.

Dacă se roteşte romboedrul de calcit, se observă, în cazul incidenţei normale, că una din imagini rămîne fixă, pe cînd cealaltă se roteşte în jurul celei dintîi (fig. 239).

Imaginea fixă corespunde unei raze care străbate cristalul în direcţie normală pe faţa de romboedru şi nu suferă nici o deviere. Această rază urmează legea de refracţie a lui Descartes, adică se comportă ca într-un mediu izotrop, de aceea se numeşte *rază ordinară* (*o*).

Imaginea mobilă corespunde celeilalte raze, care este deviată chiar în cazul incidenţei normale, neţinînd seama de legea de refracţie a lui Descartes,

și a cărei viteză de propagare variază cu direcția. Această rază se numește *rază extraordinară* (*e*). Imaginea mobilă își păstrează însă fixă poziția în raport cu cristalul, și anume se află în planul care cuprinde axa de simetrie A^3 și

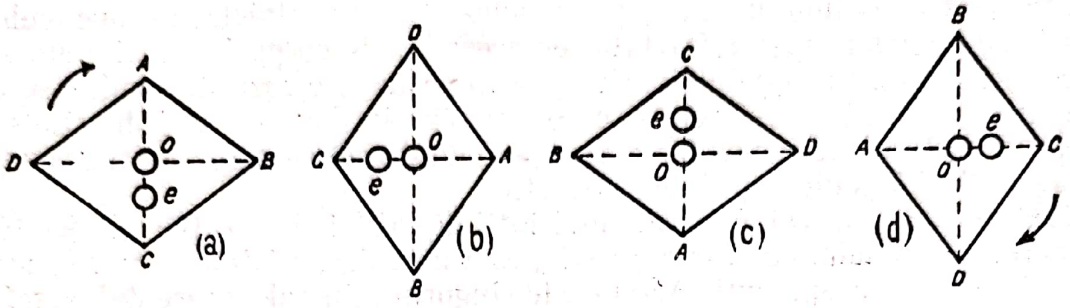


Fig. 239. Poziția razei extraordinare *e* în planul secțiunii principale *AC* în romboedrul de calcit, independentă de poziția cristalului (*a*,*b*,*c*,*d*).

normala razei incidente. Acest plan se numește *secțiunea principală a razei*. Pe fața de romboedru, urma acestui plan corespunde cu diagonala scurtă a feței* (fig. 240). La calcit, toate planele care trec prin axa de simetrie sînt secțiuni principale.

Din observația de mai sus rezultă că raza extraordinară este deviată totdeauna într-o secțiune principală a cristalului, și anume, la calcit, dinspre normală înspre muchia obtuză a romboedrului, adică înspre axa A^3 (fig. 238 și 240).

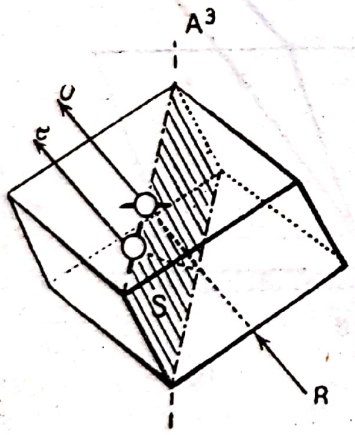


Fig. 240. Poziția secțiunii principale (*S*) a razei incidente (*R*) în cristalul de calcit.

Dacă incidența este oblică, raza ordinară este și ea abătută de la normală, după legea lui Descartes, dar tot în secțiunea principală, și anume, cum reiese din figura 238, *b*, la calcit, ea este mai puternic frîntă ca aceea extraordinară.

Polarizația luminii. Cele două raze refractate ce ies dintr-un romboedru de calcit diferă de razele de lumină naturale, fiind polarizate. Într-adevăr, dacă peste romboedrul de calcit, din experiența precedentă, se așază un al doilea romboedru tot de calcit, egal și paralel cu primul, și se privește acum deschiderea luminoasă prin ambii romboedri, se observă tot două imagini luminoase, însă de două ori mai depărtate între ele, imaginea corespunzătoare razei ordinare, în cazul incidenței normale, rămînînd pe loc (fig. 241, *a*). Aceasta înseamnă că cele două raze care au ieșit din primul romboedru se propagă în aceleași direcții și în al doilea romboedru fără a mai fi descompuse. Ele diferă deci de raza incidentă, altfel ar fi și ele dublu refractate.

Dacă romboedrul de deasupra este rotit în jurul direcției razei incidente de un unghi oarecare, se observă patru imagini ale deschiderii luminoase, fiecare rază fiind descompusă de celălalt romboedru în cîte o rază ordinară și

* Ne referim la forma de romboedru obținută prin clivaj.

una extraordinară (fig. 241, *b*), de intensităţi diferite, două cîte două egale. În poziţia de 45°, toate imaginile sînt egal de luminoase.

Rotind mai departe, două din cele patru imagini slăbesc, pînă ce dispar complet în poziţia de 90° a celor doi romboedri (fig. 241, *c*). După o rotire

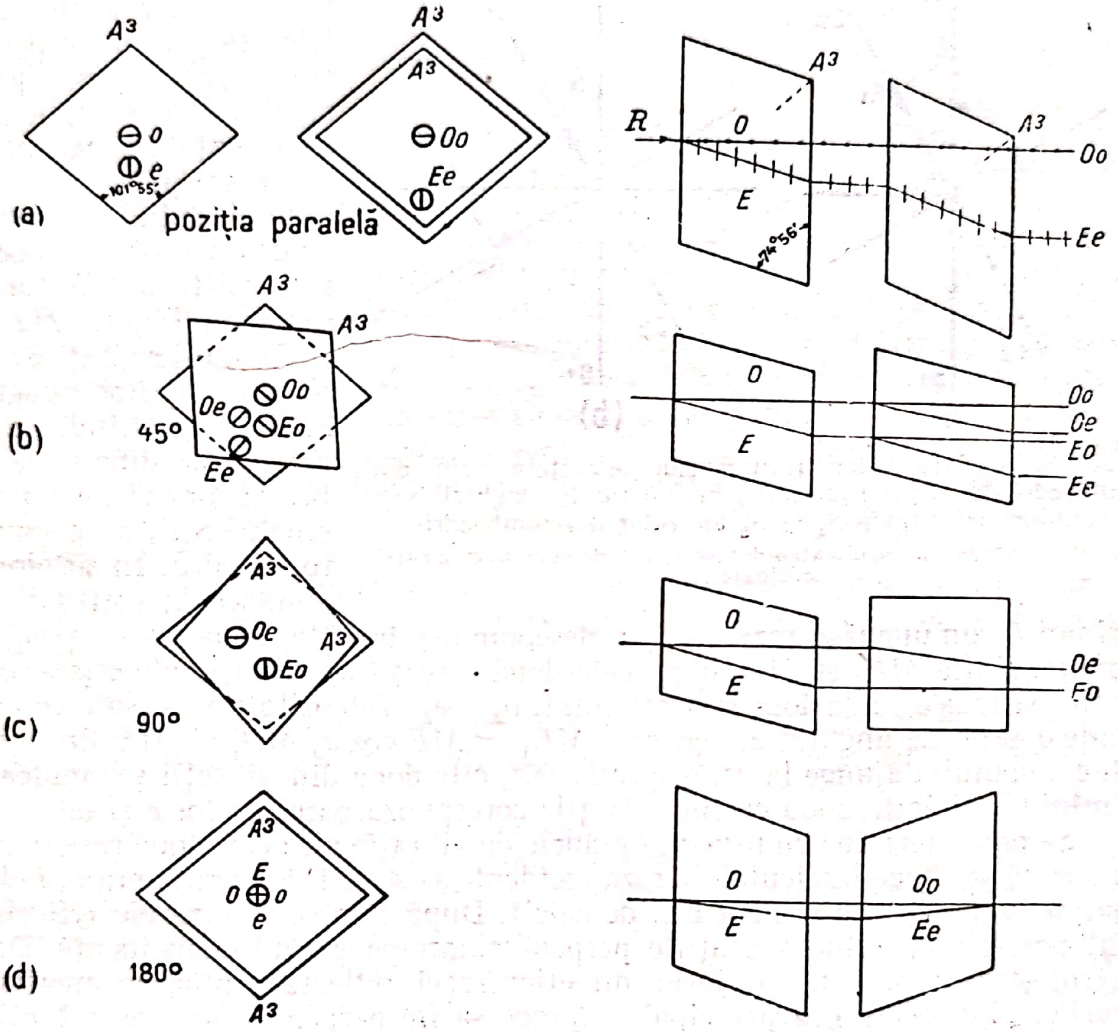


Fig. 241. Explicarea fenomenului de polarizare a razelor refractate printr-un cristal de calcit prin rotirea a doi romboedri suprapuşi văzuţi în plan şi în secţiune:
a — romboedri paraleli; *b* — la 45°; *c* — la 90°; *d* — la 180°.

de 180°, toate imaginile se suprapun într-una singură, care corespunde unei singure raze de lumină, ce nu se mai deosebeşte de o rază obişnuită (fig. 241, *d*).

Aceste fenomene au fost explicate de Fresnel prin ipoteza că acele două raze refractate sînt polarizate, avînd vibraţiile lor perpendiculare una pe alta, şi anume *vibraţiile razei ordinare sînt perpendiculare pe secţiunea principală corespunzătoare, iar vibraţiile razei extraordinare sînt totdeauna cuprinse în această secţiune*. Alte direcţii de vibraţie nu există în cristalul de calcit. Se poate asemui deci un cristal anizotrop cu un grătar sau cu un filtru avînd două direcţii de filtrare rectangulare, paralele, respectiv perpendiculare pe secţiunea principală a razei incidente. Dintr-un fascicul de raze de lumină naturală nu

vor putea trece prin acest filtru decît razele ale căror vibraţii sînt paralele cu una din cele două direcţii ale filtrului, iar o rază de lumină polarizată ale cărei vibraţii sînt oblice faţă de filtru se va descompune, după paralelogramul vectorilor, în două raze polarizate cu vibraţiile paralele, respectiv perpendiculare pe secţiunea principală. Aşa se explică, în experienţa de mai sus, de ce apar patru imagini luminoase în loc de două, cînd cei doi romboedri sînt rotiţi de un unghi oarecare. Figura 242 explică şi intensităţile diferite ale acestor imagini. Fie ME amplitudinea razei extraordinare ce vibrează în secţiunea principală S_1S_1 a primului romboedru. În al doilea romboedru, rotit faţă de primul de un unghi α, raza e se va descompune în alte două raze e_1 şi o_1, cu amplitudinile ME_1 şi MO_1 după cele două direcţii de vibraţie ale cristalului. La fel şi raza o va da două raze refractate o_2 şi e_2. Intensităţile acestor componente depind de unghiul α, deoarece $ME_1 = ME \cos \alpha$, $MO_1 = ME \sin \alpha$ etc. Cînd unghiul α ajunge la 0°, respectiv 90°, cîte două din vibraţii se anulează, rămînînd celelalte două cu intensităţile corespunzătoare razelor e şi o.

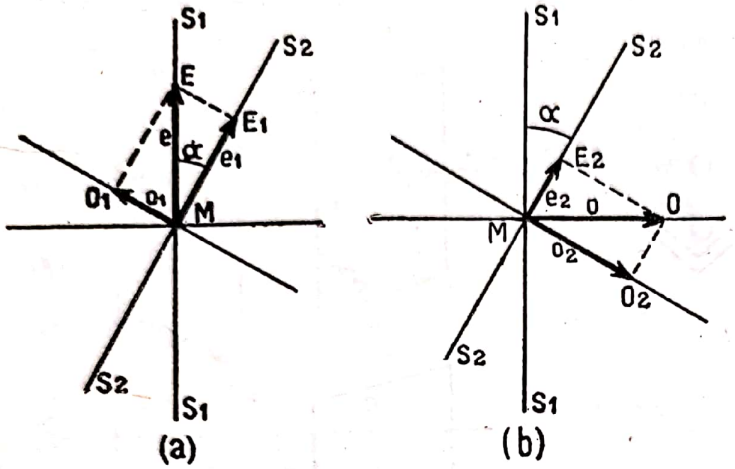


Fig. 242. Variaţia intensităţii razelor refractate prin doi romboedri de calcit suprapuşi, în funcţie de unghiul secţiunilor principale S_1 şi S_2 ale celor doi romboedri:
a — descompunerea razei extaordinare *e*; *b* — descompunerea razei ordinare *o*.

Se pot determina cu uşurinţă planele de vibraţie ale celor două raze refractate dacă se aduce fasciculul de raze incidente să se reflecte pe o suprafaţă lucie înainte de a intra în romboedrul de calcit. După cum se ştie, razele reflectate sînt polarizate, avînd vibraţiile perpendiculare pe planul de incidenţă. Dacă se roteşte romboedrul în jurul direcţiei razei reflectate pînă ce diagonala scurtă, adică secţiunea principală, ajunge să fie perpendiculară pe vibraţiile razelor reflectate, se vede numai imaginea razei ordinare, dovadă că vibraţiile ei sînt perpendiculare pe secţiunea principală, iar dacă diagonala scurtă este paralelă cu vibraţiile razelor reflectate, atunci apare numai imaginea razei

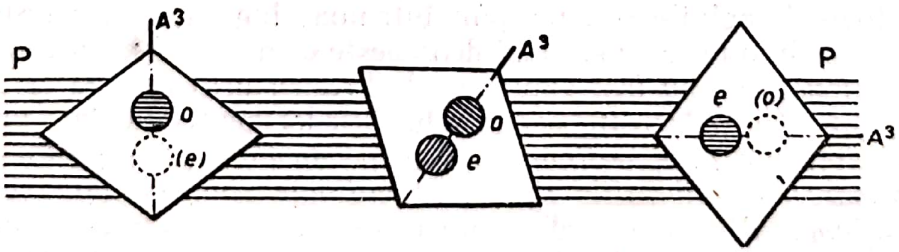


Fig. 243. Experienţa lui Malus: determinarea planelor de vibraţie a razelor refractate prin romboedrul de calcit:
P — direcţia de vibraţie a razelor reflectate de o suprafaţă lucie.

extraordinare, al cărei plan de vibrație este deci secțiunea principală. În pozițiile intermediare apar ambele imagini (fig. 243). În felul acesta a descoperit Malus (1808) că acele două raze refractate ce ies din calcit sînt polarizate.

4. Simetria fenomenelor optice în cristale

Suprafețele de undă ale razelor refractate în cristalele uniaxe. Să ne închipuim în mijlocul unui cristal de calcit o sursă de lumină. Razele emise de această sursă vor fi dublu refractate și, în consecință, în fiecare direcție din cristal se vor transmite două raze: o rază ordinară (*o*), care se propagă în calcit ca într-un mediu izotrop și a cărei suprafață de undă este deci o sferă, și o rază extraordinară (*e*), care se propagă în diferitele direcții din cristal cu o viteză diferită și a cărei suprafață de undă este un elipsoid. În direcția axei principale de simetrie, vitezele celor două raze sînt egale, pe cînd în direcția perpendiculară pe axă, raza *e* ajunge mai departe ca raza *o*, în același interval de timp, de unde rezultă că cele două suprafețe de undă sînt cuprinse una într-alta și sînt tangente în două puncte diametral opuse (fig. 244). Direcția care unește aceste două puncte de tangență se numește *axă optică*, care coincide la calcit cu axa principală de simetrie A^3. În această direcție, dubla refracție nu mai are loc, deoarece ambele raze, avînd aceeași viteză, se confundă în una singură. Axa optică este deci o direcție de monorefringență, iar viteza de propagare în această direcție, la calcit, este minimă (V_o).

În direcțiile înclinate pe axa optică, viteza de propagare a razei extraordinare este mai mare decît aceea a razei ordinare, și anume este cu atît mai mare cu cît înclinarea crește, pentru a ajunge maximă (V_e) în direcțiile perpendiculare pe axa optică.

Pentru o anumită înclinare, viteza razei extraordinare este egală în toate direcțiile din jurul axei optice, de unde rezultă că suprafața de undă a razei extraordinare la calcit este un *elipsoid de revoluție* sau *de rotație*.

Aceeași suprafață de undă o are raza extraordinară în toate cristalele sistemelor cu o axă principală de simetrie: pătratic, hexagonal și romboedric. Cristalele din aceste sisteme se numesc *cristale uniaxe*, avînd o singură direcție de monorefringență, o singură axă optică, care coincide cu axele principale de simetrie A^3, A^4, A^6.

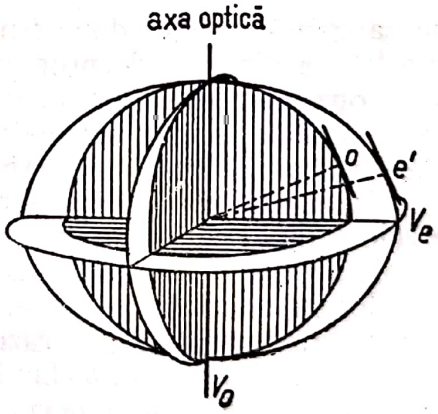


Fig. 244. Suprafețele de undă ale razelor refractate într-un cristal uniax negativ:
V_o — viteza razei ordinare; V_e — viteza razei extraordinare

Explicația birefringenței cu ajutorul dublei suprafețe de undă la calcit. Fenomenele optice observate la calcit se pot lesne explica dacă se folosește dubla suprafață de undă de mai sus, cu ajutorul căreia se pot construi cele două raze refractate.

Fie o serie de plăci plan-paralele de calcit divers orientate: una perpendiculară pe axa optică, alta paralelă și a treia oblică pe axă, deci chiar o placă

Scanned with OKEN Scanner

de clivaj, o față de romboedru. Să lăsăm să cadă normal pe aceste plăci cîte un fascicul de raze paralele. În toate punctele de incidență iau naștere vibrații luminoase care se răspîndesc în cristal sub formă de suprafețe duble de undă, care, după un anumit interval de timp, vin în atingere și interferează, dînd naștere la fronturi de undă paralele, tangente la undele sferice, respectiv elipsoidale. Se construiește în fiecare placă, în două puncte, suprafața dublă de undă, ținînd seama de poziția axei optice, și se duc fronturile de undă corespunzătoare direcției considerate.

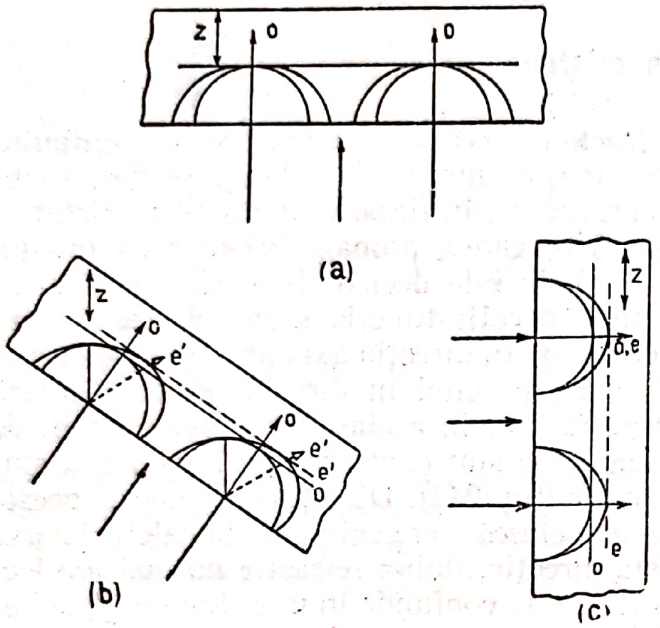


Fig. 245. Explicarea formării imaginilor în diferite direcții în calcit:
a — pe fața de pinacoid bazal — o singură imagine; *b* — pe fața de romboedru — două imagini; *c* — pe fața de prismă — o singură imagine.

În direcția axei optice, vitezele razelor fiind egale, cele două suprafețe de undă se ating, încît nu se poate duce decît un singur plan tangent la ele, de unde rezultă că în direcția axei optice nu există birefringență (fig. 245, *a*).

În direcția perpendiculară pe axa optică sînt două fronturi de undă paralele: una tangentă la undele sferice, corespunzătoare razelor ordinare, și alta tangentă la undele elipsoidale, extraordinare. Punctele de tangență a celor două fronturi de undă se află pe aceeași direcție, de unde rezultă că direcția de propagare a celor două raze este aceeași, dar vitezele de propagare sînt diferite, încît raza extraordinară va ieși pe același drum ca și raza ordinară, dar înaintea acesteia (fig. 245, *c*). În acest caz, direcția razei extraordinare și direcția normalei la undă coincid.

În direcțiile intermediare, oblice pe axa optică, direcțiile de propagare a celor două raze nu se mai suprapun. Într-adevăr, ducînd tangentele comune atît la undele sferice cît și la cele elipsoidale și unind centrele de emisiune ale undelor cu punctele de tangență ale sferelor, respectiv ale elipsoizilor, se obțin direcțiile de propagare a razelor ordinare, respectiv extraordinare, care, cum se vede din figura 245, *b*, fac între ele un unghi. Pe cînd direcția razei ordinare se află în prelungirea normalei, conform legii lui Descartes, direcția razei extraordinare este deviată de la normală și nu coincide cu direcția normalei la undă. Unghiul dintre ele crește cu cît direcția lor de incidență se depărtează de axa optică, ajunge la un maximum, scăzînd apoi iar la zero în direcția normală pe axă.

Din cele de mai sus, se deduce că dacă se privește printr-o placă de calcit paralelă cu pinacoidul bazal (normală pe axa optică) sau printr-una paralelă cu o față de prismă (paralelă cu axa optică), nu se va observa decît o singură imagine; pe cînd dacă se privește printr-o placă de clivaj (față de romboedru),

Scanned with OKEN Scanner

se vor observa două imagini. Cum calcitul cristalizează, de obicei, în romboedri, așa încît singurele fețe paralele realizate frecvent în natură sînt tocmai fețele de romboedru cu o înclinare de 44°37′ față de axa A^3, căreia îi corespunde o distanță unghiulară aproape maximă a celor două raze, este lesne de înțeles de ce s-a observat fenomenul de birefringență mai întîi la calcit.

Caracterul birefringenței. La calcit, raza extraordinară se propagă cu o viteză mai mare decît raza ordinară, din care cauză sfera este cuprinsă în elipsoidul de rotație, care este turtit. Astfel de cristale uniaxe la care $V_e > V_o$ se numesc *optic negative* (fig. 246, *a*).

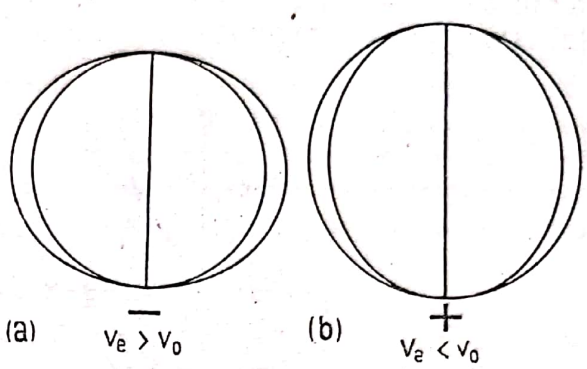


Fig. 246. Secțiuni axiale prin dubla suprafață de undă a cristalelor uniaxe:
a — negative; *b* — pozitive.

Sînt însă alte cristale uniaxe, cum este, de exemplu, cuarțul, la care viteza razei ordinare este mai mare decît viteza razei extraordinare; în cazul acesta, elipsoidul este cuprins în sferă și este alungit în direcția axei optice. Aceste cristale cu $V_e < V_o$ sînt *optic pozitive* (fig. 246, *b*).

Suprafețele de undă ale razelor refractate în cristalele biaxe.

Cristalele sistemelor rombic, monoclinic și triclinic au două direcții de monorefringență, adică *două axe optice.* De aceea, se numesc *biaxe.* O rază care intră într-un astfel de cristal se desface în două raze extraordinare, polarizate în plane perpendiculare unul pe altul. Suprafața de undă nu mai este o sferă sau un elipsoid de rotație, ci este mult mai complicată, fiind constituită din două pînze care se intersectează în patru puncte situate în patru depresiuni ale dublei suprafețe de undă. În cele două direcții care unesc punctele de intersecție opuse ale acestei suprafețe, vitezele de propagare ale celor două raze refractate sînt egale. Aceste direcții ar corespunde deci axelor optice și se numesc *biradiale*, respectiv axe optice secundare.

Dubla suprafață de undă biaxă are numai trei secțiuni principale, care sînt perpendiculare una pe alta. Intersecția lor cu dubla suprafață de undă — cum se vede din figura 247 — este un cerc și o elipsă, care vin în atingere numai în secțiunea verticală ZX, determinînd prin intersecția lor cele patru depresiuni, deci cele două biradiale (axe optice secundare).

Construind în aceste puncte de intersecție tangentele la cele două pînze ale dublei suprafețe de undă, se observă că direcțiile de propagare ale razelor, în direcțiile biradialelor, nu coincid cu direcțiile normalelor la undă, din care cauză razele care ies din cristal se situează pe o suprafață conică (*refracția conică externă*) (fig. 248, *a*).

Pe de altă parte, planele tangente comune ambelor pînze ale dublei suprafețe de undă, în cele patru zone ombilicale, le ating pe acestea după linii circulare. Razele care se propagă dinspre centru către oricare din punctele acestor cercuri sînt dispuse pe o suprafață conică (*refracția conică internă*) (fig. 248, *b*) și, indiferent de direcția lor de vibrație, ele au aceeași viteză de propagare și

aceeaşi direcţie a normalelor la undă, care sînt *binormalele*, respectiv axele optice primare sau propriu-zise.

Refracţia conică este practic neînsemnată, unghiul dintre direcţiile biradialelor şi binormalelor neatingînd nici un grad; la baritină, valoarea lui este 0°08′, la aragonit 0°54′ şi este funcţie de birefringenţă.

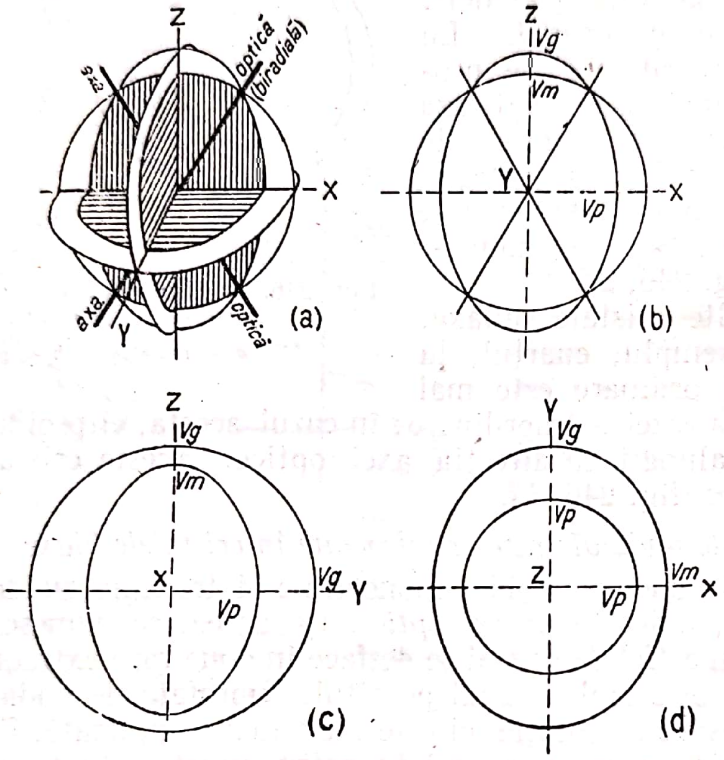


Fig. 247. Dubla suprafaţă de undă a cristalelor biaxe şi secţiunile ei principale:
a — elementele dublei suprafeţe de undă; *b* — secţiune principală *X Z*; *c* — secţiune principală *Y Z*; *d* — secţiune principală *X Y*.

Suprafaţa de indici. Luînd, în toate direcţiile unui cristal birefringent, în locul vitezelor de propagare ale celor două raze refractate, indicii de refracţie corespunzători, se obţine dubla suprafaţă de indici a acelui cristal. Valorile indicilor de refracţie fiind reciprocele vitezelor respective, axele acestei suprafeţe vor fi reciprocele axelor suprafeţei de undă.

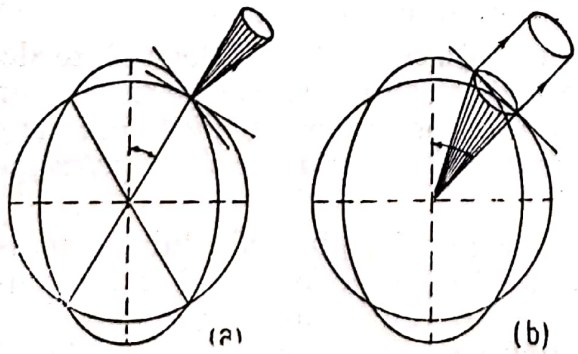


Fig. 248. Refracţia conică:
a — externă; *b* — internă.

Însemnînd cu ε indicele de refracţie al razei extraordinare şi cu ω pe acela al razei ordinare, pentru cristalele uniaxe negative relaţia va fi $\varepsilon < \omega$ (elipsoidul cuprins în sferă), iar pentru cele pozitive $\varepsilon > \omega$ (sfera cuprinsă în elipsoid).

Indicatricea. Suprafețele duble de undă, respectiv de indici, sînt prea complicate, mai ales la cristalele biaxe, pentru a putea înțelege cu ușurință fenomenele optice ce se observă la cristale; de aceea s-a căutat să se reducă suprafețele duble la suprafețe unice, mai simple și mai practice.

Pentru simplificarea suprafețelor duble ne bazăm pe teoria vectorială a ondulației și, în loc de a însemna simultan valorile vitezelor de propagare sau ale indicilor de refracție ai celor două raze în lungul direcției de propagare a luminii, le însemnăm într-un plan perpendicular pe această direcție, în direcția de vibrație a razei respective, ținînd seama că direcția de vibrație a razei ordinare este perpendiculară pe secțiunea principală a razei, deci pe axa optică, iar aceea a razei extraordinare este cuprinsă în această secțiune.

Făcînd această operație în planele perpendiculare pe toate direcțiile unui cristal, se ajunge la o suprafață unică, la un elipsoid: elipsoidul de viteză a lui Fresnel, în cazul cînd se consideră vitezele de propagare, respectiv elipsoidul de indici sau indicatricea lui Fletcher, dacă se consideră indicii de refracție ai celor două raze refractate.

Mai simplu, se poate proceda în felul următor: considerînd cazul special al celor două raze refractate născute dintr-o rază de lumină ce cade normal pe o secțiune paralelă cu axa optică a unui cristal uniax, se înseamnă valorile V_o, respectiv ω, pe direcția de vibrație a razei ordinare, care este perpendiculară pe axa optică, iar valorile V_e, respectiv ε, pe direcția de vibrație a razei extraordinare, perpendiculară pe prima, deci paralelă cu axa. Cu ajutorul acestor valori ca hemiaxe se construiește o elipsă (fig. 249). Rotind această elipsă în jurul axei optice, se obține un elipsoid de revoluție care reprezintă elipsoidul de viteză, respectiv de indici, după cum s-au folosit vitezele sau indicii celor două raze.

Suprafața optică cel mai des întrebuințată pentru deducerea proprietăților optice ale cristalelor este *indicatricea*. Ceea ce este rețeaua pentru clasificarea simetriilor poliedrelor cristaline pe baza proprietăților vectoriale discontinue, este indicatricea pentru clasificarea acestor simetrii după proprietățile optice.

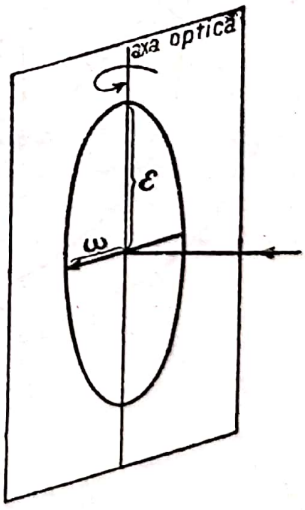


Fig. 249. Construirea indicatricei uniaxe.

Ca și rețeaua, indicatricea, afară de simetria cristalelor respective, mai posedă și elemente de simetrie suplimentare. Așa, de exemplu: dacă se ia un cristal a cărui simetrie este aceea a clasei holoedrice a sistemului pătratic, elipsoidul corespunzător va trebui să aibă cel puțin simetria acestei clase.

Axa A^4 este însă în elipsoid o axă de simetrie superioară, este o axă de revoluție care comportă nu numai patru axe binare perpendiculare pe ea, ci o infinitate de astfel de axe. Așa încît orice direcție în cristal perpendiculară pe A^4, în afară de cei $2A^2$ și $2A'^2$, este o axă de simetrie binară pentru proprietățile optice, deci un element de simetrie suplimentar în elipsoid, pe cînd în cristalul însuși, această direcție nu are nici un rol în simetrie. De ase-

menea, toate planele care cuprind axa A^4 sînt plane de simetrie în elipsoid, sînt secţiuni principale.

Cristalelor sistemului cubic le corespunde o indicatrice sferică, întrucît indicele de refracţie este acelaşi în toate direcţiile, ca de altfel şi viteza de propagare a luminii. Cristalele cubice sînt, aşadar, izotrope din punct de vedere optic.

La celelalte sisteme cristalografice, ale căror cristale sînt optic anizotrope, indicatricea este un elipsoid a cărui formă variază după cum cristalele posedă o axă principală de simetrie sau nu.

Indicatricea uniaxă. La cristalele sistemelor cristalografice care au o axă principală de simetrie A^3, A^4, A^6 (singoniile medii), indicatricea este un elipsoid de revoluţie, axa de rotaţie a indicatricei coincizînd cu axa optică a suprafeţei de undă, respectiv de indici şi deci cu axa cristalografică principală.

În direcţia axei optice vibrează totdeauna raza extraordinară, vibraţiile ei fiind cuprinse într-o secţiune principală; axa optică corespunde deci cu indicele de refracţie $\varepsilon\left(=\frac{1}{V_e}\right)$. În direcţiile perpendiculare pe axa optică vibrează raza ordinară; aceste direcţii corespund la indicele de refracţie $\omega\left(=\frac{1}{V_o}\right)$.

La cristalele uniaxe negative, ε este indicele de refracţie minim şi se notează cu n_α sau n_p*, iar forma indicatricei este turtită ($\varepsilon < \omega$) (fig. 250, *a*).

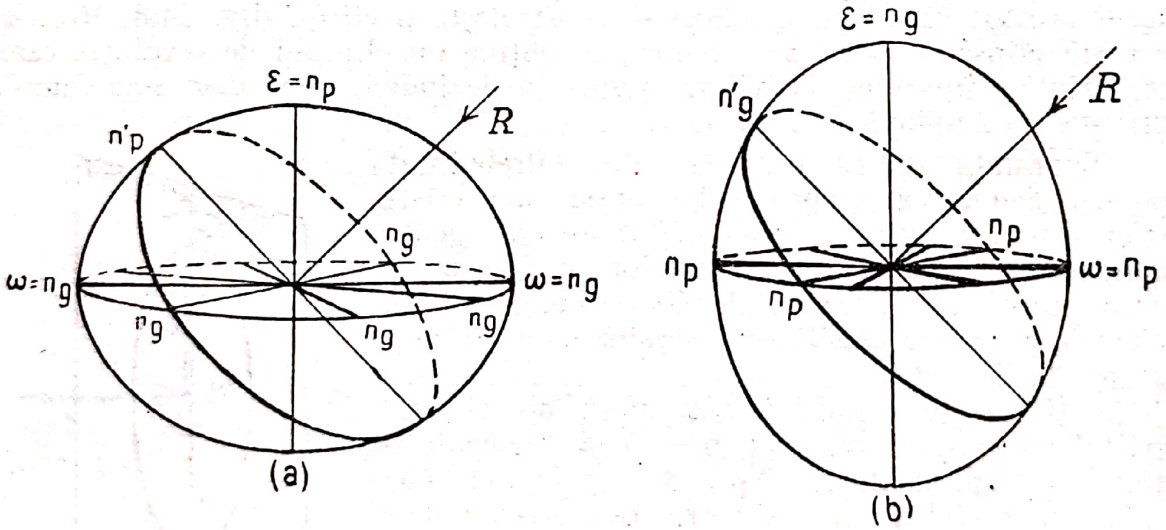


Fig. 250. Indicatricea uniaxă:
a — negativă; *b* — pozitivă.

La cristalele uniaxe pozitive, axa de rotaţie (ε) corespunde indicelui de refracţie maxim, care se notează cu $n_\gamma = n_g$*, iar indicatricea are o formă alungită ($\varepsilon > \omega$) (fig. 250, *b*).

Indicatricele uniaxe au deci aceeaşi formă ca şi suprafeţele de undă ale razei extraordinare.

---

* Din limba franceză: *p-petit*-mic; *g-grand*-mare

O secțiune care trece prin centrul indicatricei uniaxe este în cazul general o elipsă ale cărei axe ne arată direcțiile de vibrație ale celor două raze polarizate care se propagă în direcția perpendiculară pe acest plan, iar hemiaxele ne dau valoarea indicilor de refracție corespunzători.

La indicatricea cristalelor uniaxe negative, secțiunea centrală perpendiculară pe axa optică, adică pe n_p, este o secțiune circulară cu raza n_g, elipsoidul fiind de revoluție. O rază de lumină care se propagă în direcția axei optice va putea vibra în oricare direcție perpendiculară pe axă, deoarece indicii de refracție și vitezele de propagare sînt egale în toate razele secțiunii circulare.

Toate celelalte secțiuni centrale în indicatrice sînt elipse, și anume cu atît mai excentrice cu cît se apropie de secțiunea paralelă cu axa optică. Hemiaxa mare rămîne constant egală cu n_g, pe cînd hemiaxa mică descrește continuu, luînd valori n'_p din ce în ce mai mici.

În secțiunea paralelă cu axa optică, care este o secțiune principală, hemiaxa mică are valoarea minimă n_p corespunzătoare vitezei de propagare maximă a razei extraordinare. În cazul acesta, diferența indicilor de refracție principali $\varepsilon - \omega$ este maximă și negativă. Această secțiune se numește *secțiunea de birefringență maximă.*

La cristalele uniaxe pozitive avînd n_g ca axă optică, lucrurile se petrec invers. Secțiunea circulară are raza egală cu n_p, iar secțiunea de birefringență maximă are hemiaxa cea mai mare n_g în direcția axei optice. Diferența $\varepsilon - \omega$ este pozitivă.

Poziția indicatricei în cristalele uniaxe. În cristalele sistemului pătratic, axa optică a elipsoidului coincide cu axa cristalografică principală A^4; secțiunea circulară coincide deci cu planul principal π. Toate direcțiile perpendiculare pe axa A^4, în cristal, sînt echivalente din punct de vedere optic; de asemenea, toate planele care trec prin A^4, în cristal, sînt secțiuni principale.

La fel, în sistemul hexagonal, axa optică coincide cu axa A^6, iar secțiunea circulară cu planul principal π. În sistemul romboedric, axa optică este axa ternară A^3, iar secțiunea circulară, perpendiculară pe această axă, este în cazul acesta un element de simetrie suplimentar al elipsoidului, care lipsește cristalelor romboedrice.

Indicatricea biaxă. În sistemele rombic, monoclinic și triclinic (singoniile inferioare), axele cristalografice nu sînt echivalente între ele și nici unul nu este o axă principală de simetrie, încît, în indicatrice nici una din secțiunile perpendiculare pe aceste axe nu este circulară și nici nu mai au o infinitate de secțiuni principale. În consecință, indicatricea cristalelor rombice, monoclinice și triclinice nu mai poate fi un elipsoid de revoluție, ci este un elipsoid turtit, cu trei axe neegale, perpendiculare una de alta. Axele indicatricei corespund cu direcțiile de vibrație a trei raze refractate corespunzătoare indicilor de refracție principali, n_g, n_p, n_m*. Axa mare a elipsoidului corespunde cu n_g, axa mică cu n_p și axa mijlocie cu un indice mijlociu n_m,

* Din limba franceză: *m*-moyen-mediu

care nu este însă media aritmetică a celorlalţi doi (fig. 251). Valoarea acestor indici este dată de mărimea hemiaxelor respective. Vitezele de propagare ale razelor refractate fiind inversele indicilor, rezultă că în direcţia axei mari vibrează raza cea mai înceată $\left(\frac{1}{n_g}\right)$, iar în direcţia axei mici, raza cea mai iute $\left(\frac{1}{n_p}\right)$.

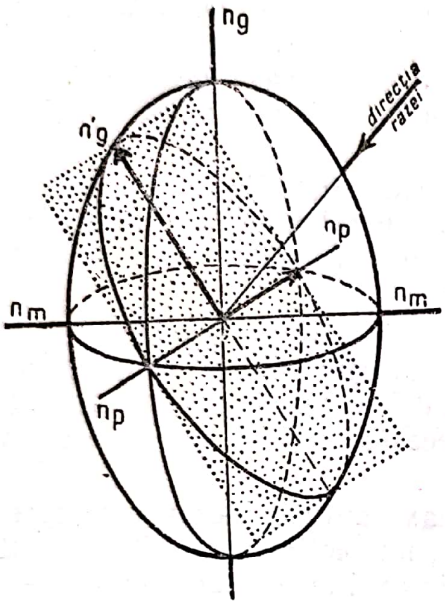


Fig. 251. Construirea direcţiilor de vibraţie a razelor refractate în indicatricea biaxă pentru o direcţie de propagare dată.

O rază de lumină care intră într-un cristal din sistemele rombic, monoclinic şi triclinic se desface în două raze extraordinare cu direcţiile de vibraţie perpendiculare una pe alta. În elipsoidul cu trei axe, o secţiune dusă prin centrul elipsoidului perpendicular pe direcţia de propagare a razei de lumină va avea în general forma unei elipse ale cărei hemiaxe corespund cu direcţiile de vibraţie ale razelor refractate şi dau şi valoarea indicilor de refracţie respectivi.

Secţiunile perpendiculare pe cele trei axe ale elipsoidului sînt tot eliptice, avînd drept hemiaxe cîte doi din indicii de refracţie principali: $n_g - n_p$, $n_g - n_m$ şi $n_m - n_p$ (fig. 252). Acestea sînt *secţiunile principale* ale indicatricei biaxe şi sînt singurele planuri de simetrie ale ei. Secţiunea perpendiculară pe n_m este secţiunea de birefrigerenţă maximă, deoarece diferenţa între hemiaxele ei, $n_g - n_p$, este maximă.

În această secţiune sînt, între cele două hemiaxe n_g şi n_p, toate valorile intermediare (fig. 253). Una din ele corespunde cu n_m, care este indicele de refracţie intermediar. Secţiunea din elipsoid care trece prin această direcţie şi prin axa n_m este o *secţiune circulară* avînd raza egală cu n_m. Direcţia perpendiculară pe această secţiune este deci echivalentă cu direcţia perpendiculară pe secţiunea circulară a elipsoidului de revoluţie, adică o direcţie de monorefringenţă, o *axă optică*. În această direcţie o rază de lumină se propagă ca într-un mediu izotrop, avînd vitezele egale cu $\frac{1}{n_m}$ în toate azimuturile secţiunii circulare. Din motive de simetrie, există şi o a doua secţiune circulară deci şi o a doua

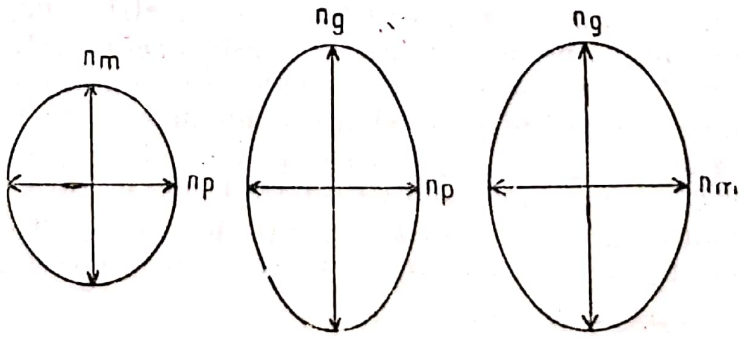


Fig. 252. Secţiunile principale ale indicatricei biaxe.

axă optică, simetric aşezate faţă de n_p şi n_g. Aceste direcţii corespund axelor optice primare (binormalele) ale dublei suprafeţe de undă a cristalelor biaxe.

Axele optice sînt cuprinse în secţiunea principală $n_g - n_p$, care se mai numeşte *planul axelor optice*. Ele au o poziţie determinată, făcînd anumite unghiuri cu axele n_g şi n_p, unghiuri care sînt complementare. De obicei se ia în considerare unghiul ascuţit dintre axele optice, care se înseamnă cu $2V$, şi se numeşte *unghiul axelor optice*. Acest unghi variază la fiecare mineral şi e determinat de forma indicatricei, fiind funcţie de hemiaxele ei, exprimată prin formulele următoare:

$$\operatorname{tg} V = \sqrt{\frac{\frac{1}{n_p^2} - \frac{1}{n_m^2}}{\frac{1}{n_m^2} - \frac{1}{n_g^2}}} = \frac{n_g}{n_p}\sqrt{\frac{n_m^2 - n_p^2}{n_g^2 - n_m^2}}.$$

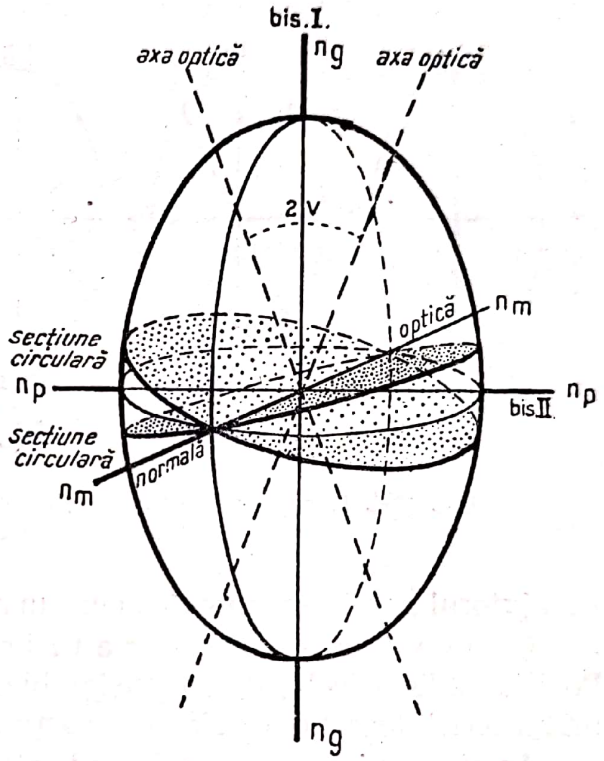


Fig. 253. Elementele indicatricei biaxe.

Hemiaxele n_g şi n_p împart unghiurile axelor optice în două jumătăţi egale. Hemiaxa ce bisectează unghiul ascuţit se mai numeşte *bisectoarea ascuţită* sau I, iar hemiaxa ce împarte unghiul obtuz este *bisectoarea obtuză* sau a II-a.

Hemiaxa n_m, care este perpendiculară pe planul axelor optice, se numeşte *normala optică*.

Unghiul $2V$ poate varia, putînd fi mai mic, mai mare sau chiar egal cu 90°, încît bisectoarea unghiului ascuţit poate fi uneori n_g, alteori n_p, ceea ce depinde de raportul dintre valorile celor trei indici principali. Cînd n_p este bisectoarea ascuţită, cristalul este *negativ*, iar dacă bisectoarea ascuţită este n_g, atunci cristalul este *pozitiv*. Această convenţie este analogă aceleia aplicate la cristalele uniaxe. Într-adevăr, dacă s-ar închipui unghiul $2V$ micşorîndu-se pînă la zero, elipsoidul ar deveni uniax, iar caracterul său ar fi determinat de felul bisectoarei ascuţite, devenită axă optică (fig. 254).

Cînd unghiul axelor optice este 90°, semnul optic este nedeterminat (±), ca, de exemplu, la olivină.

Axele optice fiind direcţii de monorefringenţă, razele care străbat un cristal în direcţia axelor optice satisfac legea de refracţie în medii izotrope. În aer, unghiul axelor optice se înseamnă cu $2E$ şi este evident mai mare ca $2V$. Între E, V şi n_m există relaţia:

$$\frac{\sin E}{\sin V} = n_m, \text{ de unde: } \sin V = \frac{1}{n_m} \sin E,$$

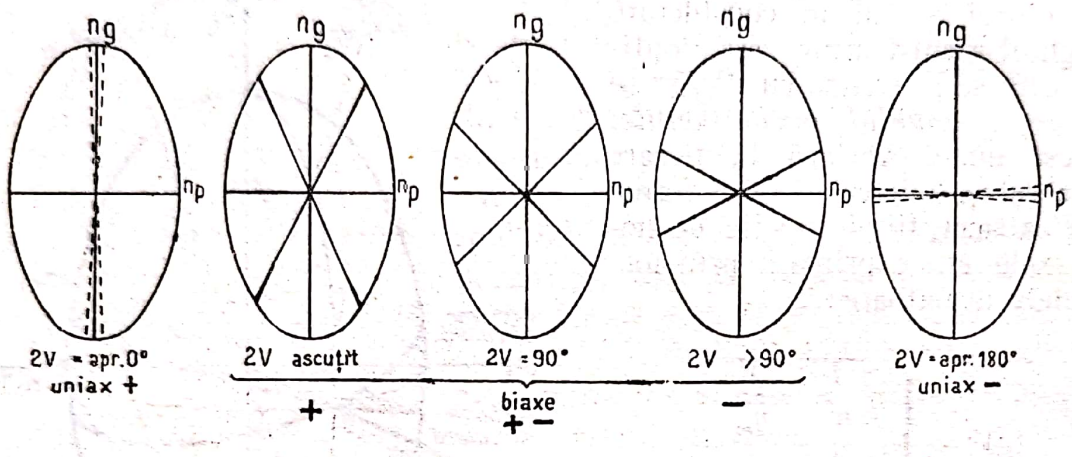


Fig. 254. Caracterul optic al indicatricei biaxe în funcţie de variaţia unghiului axelor optice.

cu ajutorul căreia se poate calcula unghiul axelor optice.

Orientarea indicatricei în cristalele biaxe. Poziţia indicatricei într-un cristal biax este determinată de simetria sistemului cristalografic căreia îi aparţine cristalul.

În sistemul rombic, axele indicatricei coincid cu cele trei axe de simetrie, iar secţiunile principale cu planele de simetrie, încît poziţia elipsoidului este fixă. Va trebui însă să se precizeze pentru fiecare mineral cum se face această suprapunere. Aşa, de exemplu, la olivină n_g corespunde cu axa X, n_m cu Z şi n_p cu Y, de unde reiese că planul axelor optice, $n_g - n_p$, este cuprins în planul P, fiind paralel cu baza (001). Este deci suficient, pentru cunoaşterea poziţiei indicatricei în cristalele rombice, să se precizeze poziţia planului axelor optice şi aceea a axei n_g.

În sistemul monoclinic există o singură axă de simetrie, care coincide cu axa cristalografică Y, aşa încît numai una din axele indicatricei se suprapune cu axa de simetrie, pe cînd celelalte două au o poziţie oarecare în planul de simetrie al cristalului, făcînd cu axele X şi Z unghiuri caracteristice pentru fiecare mineral în parte. Aşa, de exemplu, la hornblendă, n_m coincide cu axa Y (A^2), iar n_g şi n_p se găsesc în planul de simetrie; axa n_g face cu axa Z un unghi ce variază între — 12° şi — 20°, după felul hornblendei.

În sistemul triclinic, din cauza lipsei elementelor de simetrie, indicatricea are o poziţie oarecare, pentru a cărei precizare trebuie cunoscute unghiurile dintre axele elipsoidului şi axele cristalografice.

Dispersia indicatricelor. Indicii de refracţie variind cu lungimea de undă a diferitelor radiaţii luminoase *, fiecare culoare din spectru va avea o indicatrice deosebită.

În sistemul cubic, indicatricele diverselor radiaţii sînt sfere concentrice.

La cristalele uniaxe, poziţia indicatricelor este fixată de axa principală de simetrie, dar forma acestora variază cu raportul indicilor principali, încît se poate întîmpla ca la un acelaşi cristal indicatricea să fie pozitivă pentru o culoare şi negativă pentru alta. Bineînţeles, secţiunile circulare sînt concentrice, doar raza lor diferă.

La cristalele biaxe, dispersia este mai complicată, variind nu numai forma elipsoidului, dar şi poziţia axelor optice şi chiar aceea a axelor indicatricei. Astfel:

În sistemul rombic, poziţia indicatricelor este fixată de axele de simetrie, dar axele optice nu coincid pentru diversele radiaţii ale spectrului, deoarece unghiul $2V$, fiind funcţie de indicii de refracţie principali, variază cu λ. La unele cristale, $2V$ pentru roşu poate fi mai mare decît pentru violet ($\rho > v$), iar la alte cristale poate fi cazul contrar ($\rho < v$). Aceasta este *dispersia axelor optice* (fig. 255).

În sistemul monoclinic, numai axa elipsoidului care coincide cu axa de simetrie este aceeaşi pentru toate culorile. Poziţia celorlalte direcţii ale indicatricei variază cu λ. Se disting trei feluri de dispersie:

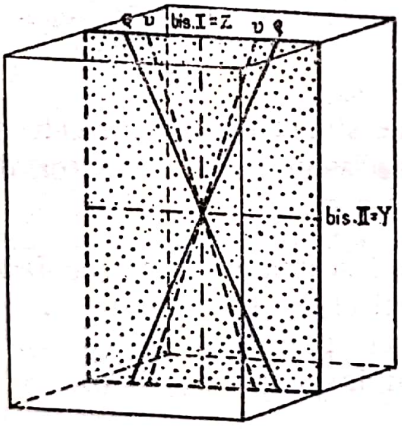


Fig. 255. Dispersia axelor optice la cristalele rombice.

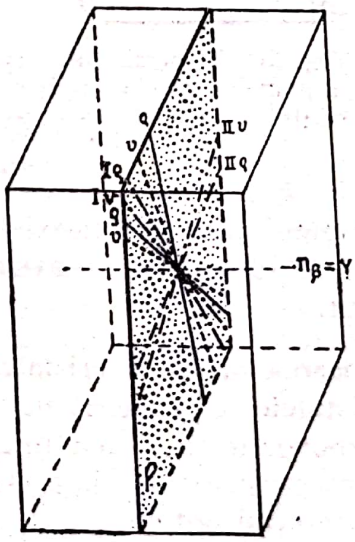


Fig. 256. Dispersia înclinată a elementelor optice în planul de simetrie (P) la cristalele monoclinice.

a) dacă axa n_m este o axă de simetrie, iar planul axelor optice plan de simetrie, atunci avem în acest plan *dispersia înclinată* a bisectoarelor şi a axelor optice, ele nefiind legate de vreo axă de simetrie (fig. 256);

*Indicele de refracţie este mai mare pentru violet decît pentru roşu, variind în sens contrar cu lungimea de undă respectivă.

b) dacă bisectoarea ascuțită coincide cu axa de simetrie, atunci avem *dispersia încrucișată* a planelor axelor optice, care se rotesc în jurul bisectoarei I ca axă (fig. 257);

c) dacă bisectoarea obtuză este axă de simetrie, atunci avem *dispersia orizontală* a planelor axelor optice (fig. 258).

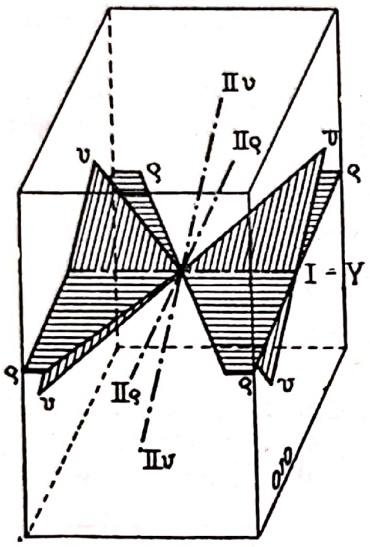


Fig. 257. Dispersia încrucișată a planelor axelor optice la cristalele monoclinice pe pinacoidul (010).

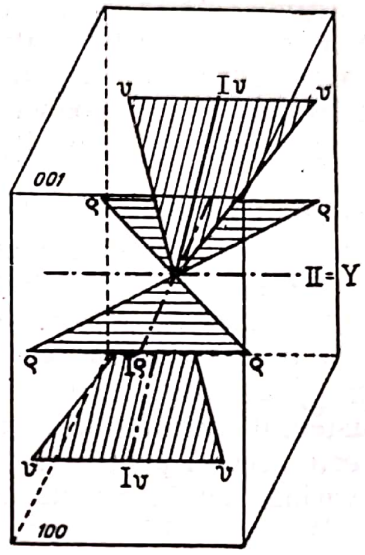


Fig. 258. Dispersia orizontală a planelor axelor optice la cristalele monoclinice, în zona (001) (100).

În sistemul triclinic, neexistînd axe de simetrie, indicatricele diverselor culori au poziții oarecare: avem dispersia asimetrică a tuturor direcțiilor elipsoidului.

Clasificarea optică a cristalelor. Ținînd seama de simetria fenomenelor optice, cristalele se grupează numai în cinci clase, și anume: cubică, uniaxă, rombică, monoclinică și triclinică. Cristalele pătratice, hexagonale și romboedrice, care constituie clasa cristalelor uniaxe, nu se pot deosebi între ele prin proprietățile optice.

5. Studiul cristalelor în lumină polarizată

a. Aparate de polarizație

Producerea luminii polarizate. Studiul proprietăților optice ale mineralelor se face cu ajutorul luminii polarizate, care poate fi obținută prin mai multe metode: prin reflexie, prin refracție și prin dubla refracție.

Razele de lumină reflectate sînt în parte polarizate, ca de altfel şi razele refractate provenite din acelaşi fascicul incident. Vibraţiile razei reflectate se fac perpendicular pe planul de incidenţă, pe cînd vibraţiile razei refractate sînt cuprinse în acest plan. Raza reflectată este complet polarizată cînd unghiul pe care-l face cu raza refractată este de 90° (fig. 259). În acest caz, unghiul de incidenţă numit „unghi de polarizaţie" sau „unghi de incidenţă brewsteriană" are o anumită valoare care variază cu indicele de refracţie al substanţei reflectante, iar relaţia refracţiei devine (legea lui Brewster, 1815):

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\sin i}{\sin(90° - i)} =$$

$$= \frac{\sin i}{\cos i} = n = \operatorname{tg} i,$$

n fiind mai mare decît 1, unghiul de polarizaţie trebuie să fie mai mare de 45°. Cîteva exemple:

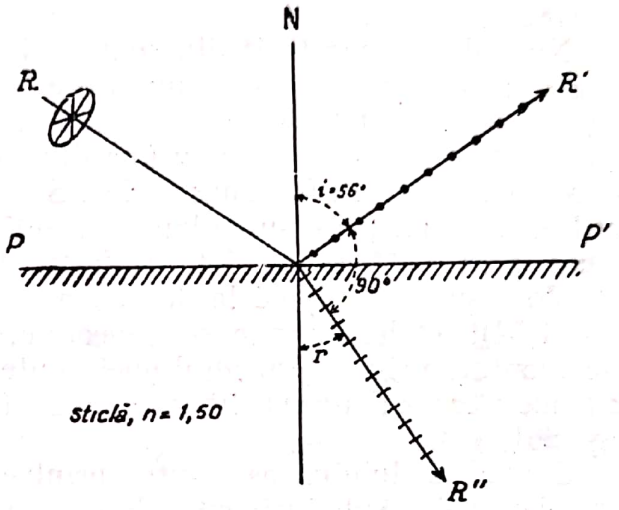


Fig. 259. Polarizarea completă a luminii prin reflexie şi refracţie (legea lui Brewster).

	n	i		n	i
gheaţă	1,31	52°40′	obisidian	1,51	56°30′
fluorină	1,44	55°7′	pirop	1,75	61°4′
sticlă	1,50	56°20′	blendă	2,37	67°8′

Raza refractată din experienţa de mai sus este polarizată în aceeaşi proporţie ca şi raza reflectată din aceeaşi experienţă. Dacă se trece această rază succesiv printr-o coloană de plăci de sticlă, se obţine o rază aproape complet polarizată.

Pe principiile de mai sus se bazau primele instrumente de polarizaţie a luminii, care azi nu mai au decît o valoare istorică.

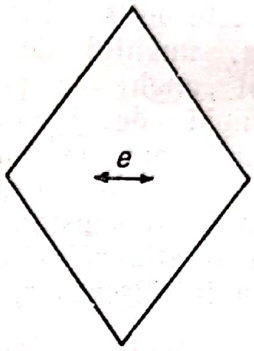
Lumină complet polarizată se obţine şi prin fenomenul dublei refracţii, prin care iau naştere două raze polarizate perpendicular una pe alta. Pentru studiul optic al cristalelor este nevoie însă numai de o singură rază polarizată.

Pentru obţinerea unei surse de lumină polarizată care să conţină o singură rază s-a întrebuinţat mai demult un aparat numit „cleştele de turmalină", format din două plăci de turmalină tăiate paralel cu axa A^3 a mineralului. Turmalina cristalizează în clasa $A^3 3P$ şi este uniaxă negativă. Varietăţile ferifere puternic colorate ale acestui mineral au proprietatea de a absorbi complet raza ordinară şi de a lăsa să treacă numai raza extraordinară, care vibrează paralel cu axa optică (fig. 260). Dar intensitatea luminii scade din

cauza absorbției și, afară de aceasta, coloraţia puternică a acestui mineral îl face nepotrivit pentru studiul altor minerale.

Nicolii. Separarea celor două raze și eliminarea uneia din ele se poate realiza mai bine cu ajutorul unui instrument de polarizaţie numit prisma lui Nicol, sau, pe scurt, „nicol", după numele unui fizician englez care a reușit cel dintîi să dea o soluţionare practică acestei probleme (1828).

Nicolul este construit din spat de Islanda în felul următor: la un romboedru alungit de spat de Islanda se șlefuiesc două fețe paralele, în așa fel încît unghiul ascuţit de 71°, pe care-l fac cu una din muchiile lungi ale romboedrului, să fie redus la 68°. Se taie apoi romboedrul în două, printr-un plan perpendicular pe secţiunea principală și pe faţa șlefuită de romboedru. Cele două părţi se lipesc la loc cu balsam de Canada ($n = 1{,}54$), feţele alungite se înnegresc, apoi nicolul este montat, prin intermediul unei plute, într-o montură metalică, rămînînd libere numai feţele șlefuite (fig. 261).



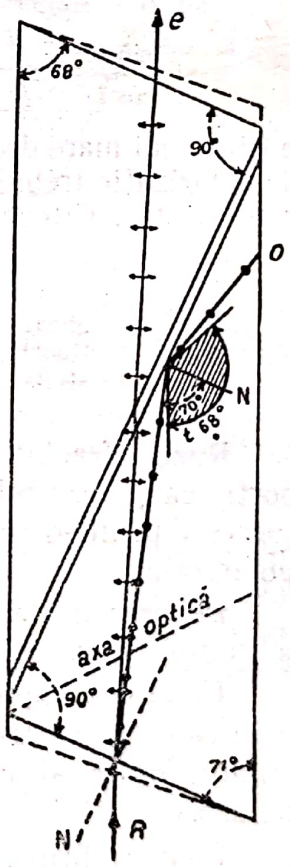


Fig. 261. Propagarea razelor refractate printr-un nicol.

O rază de lumină care intră printr-o faţă șlefuită a romboedrului sub incidenţă oblică, dar paralelă cu muchiile lungi ale nicolului, este descompusă în două raze refractate: raza ordinară, căreia îi corespunde în calcit un indice de refracţie $\omega = 1{,}65$ și raza extraordinară cu $\varepsilon = 1{,}48$. Nicolul este astfel construit, încît raza ordinară, căreia îi corespunde un indice mai mare ca al balsamului de Canada, ajunge la suprafaţa despărţitoare din mijlocul nicolului sub un unghi de incidenţă de 70°, mai mare decît unghiul de reflexie totală ($t = 68°13'$). De aceea, raza ordinară se reflectă și este absorbită în montura nicolului. Raza extraordinară, căreia în direcţia în care se propagă îi corespunde un indice de refracţie $\varepsilon' = 1{,}51$, suferă o abatere neînsemnată în pătura de balsam, și, avînd incidenţa mai mică decît unghiul limită, trece înainte, ieșind din nicol

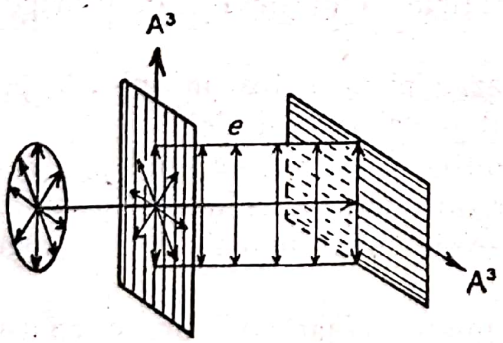


Fig. 260. Obţinerea unei singure raze polarizate prin absorbirea razei ordinare (principiul cleștelui de turmalină).

complet polarizată, paralel cu direcţia razei incidente şi avînd vibraţiile ei cuprinse în secţiunea principală a nicolului.

Astfel construit, nicolul joacă rolul unui filtru pentru lumină, nelăsînd să treacă decît vibraţiile ce se fac în secţiunea principală. În schimb, intensitatea luminoasă scade la jumătate.

Nicolul descris mai sus este incomod, fiind relativ mare. Pe lîngă aceasta, din cauza micii devieri a razei *e* prin pătura de balsam, ia naştere în a doua jumătate a nicolului o rază ordinară slabă, iar lumina obţinută nu are toate vibraţiile perfect paralele. Pentru a înlătura aceste neajunsuri se întrebuinţează astăzi diferite prisme de calcit, ca, de exemplu, prisma Glan-Thompson (fig. 262) sau prisma Ahrens (fig. 263), în care direcţia de propagare a razelor este perpendiculară pe faţa de incidenţă şi pe axa optică, prismele avînd în romboedrul de calcit o orientare diferită de aceea a nicolilor (fig. 264).

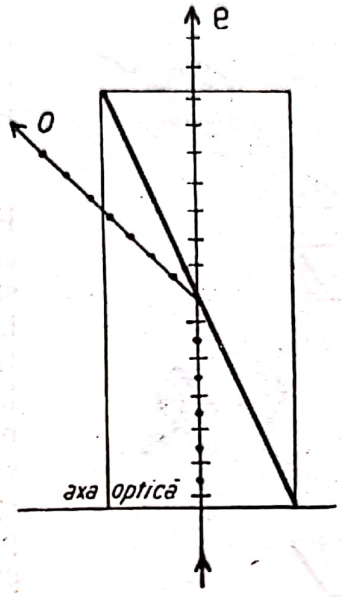


Fig. 262. Prisma polarizoare Glan-Thompson.

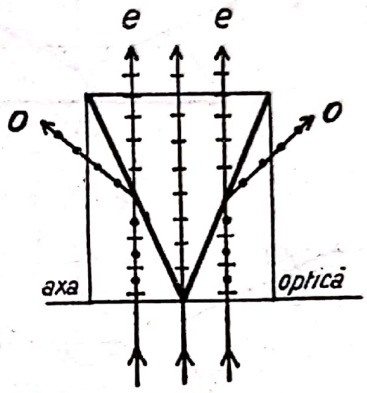


Fig. 263. Prisma polarizoare Ahrens.

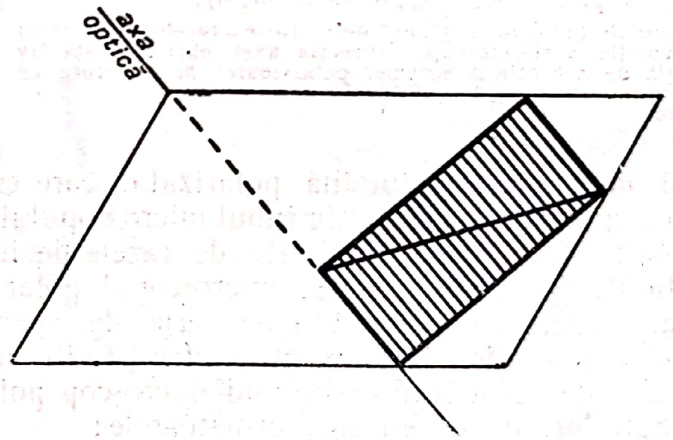


Fig. 264. Poziţia prismei polarizoare în cristalul de spat de Islanda.

Se poate determina cu uşurinţă la un nicol planul secţiunii principale în care se fac vibraţiile razei polarizate. Pentru aceasta, se îndreaptă nicolul înspre o suprafaţă orizontală lucioasă şi se roteşte în jurul razei reflectate ca axă. Cînd se observă maximum de lumină, secţiunea principală a nicolului va fi paralelă cu planul de vibraţie al razei reflectate (fig. 265, *a*), iar cînd nicolul se întunecă, secţiunea principală este paralelă cu planul de incidenţă, adică verticală (fig. 265, *b*).

Polaroizii. Cristalele de spat de Islanda fiind scumpe, deoarece se găsesc mai rar, în locul nicolilor se întrebuinţează din ce în ce mai mult, la microscoapele moderne, dispozitive de polarizare în care polarizatorul este consti-

tuit dintr-o substanţă dicroică, adică o substanţă care are proprietatea de a absorbi complet una din razele refractate chiar în filme foarte subţiri de 0,1 mm grosime. Avantajul este că aceşti polaroizi sînt ieftini şi se obţin în plăci de suprafaţă mare. Polaroizii se folosesc şi la farurile automobilelor, servind la apărarea de lumină prea orbitoare.

Sînt şi alte substanţe din care se prepară polaroizi, ca alcoolul polivinilic iodat şi altele.

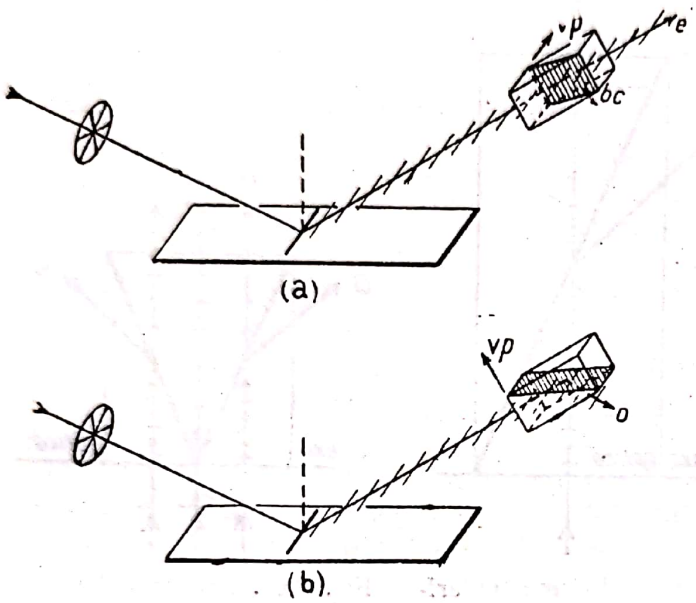


Fig. 265. Determinarea poziţiei secţiunii principale la o prismă polarizoare (sau nicol):
a — poziţie paralelă cu planul de vibraţie a razelor reflectate; *b* — poziţie verticală; *vp* — direcţia axei optice, respectiv direcţia de vibraţie a prismei polarizoare; *bc* — pătura de balsam de Canada.

Microscopul polarizant. Pentru a putea determina constantele optice ale substanţelor cristalizate, trebuie studiată reacţia cristalelor asupra luminii polarizate. Acest studiu se poate face cu ajutorul microscopului polarizant, care, spre deosebire de microscopul obişnuit, este prevăzut cu un dispozitiv pentru producerea şi analizarea luminii polarizate compus din doi nicoli, între care se aşază o secţiune subţire din cristalul care urmează să fie studiat. Unul din nicoli, polarizorul, montat în aparatul de luminat, are rolul de a produce lumină polarizată, care este trimisă în cristal, iar al doilea, analizorul, montat în tubul microscopului deasupra obiectivului, ajută la analiza modificărilor suferite de razele de lumină după ce au străbătut cristalul. Afară de aceasta, microscopul polarizant mai prezintă unele modificări şi este completat cu o serie de aparate ajutătoare care fac din el cel mai preţios instrument pentru studii mineralogice şi petrografice.

Părţile constitutive ale unui microscop polarizant sînt, în ordinea succesiunii lor, de jos în sus, următoarele:

— aparatul de luminat şi de produs lumină polarizată;

— masa sau platina microscopului, pe care se aşază preparatul de studiat;

— tubul microscopului, în care sînt montate aparatele de mărit şi analizat imaginea preparatului produsă de obiectiv;

— stativul, pe care sînt montate piesele componente de mai sus şi a cărui construcţie variază după modelul microscopului, de care depinde şi modul de transmitere a luminii.

În laboratoarele noastre sînt folosite mai mult două tipuri de microscoape Leitz-Wetzlar şi MIN-8 (planşa VIII).

Scanned with OKEN Scanner

La modelele Leitz stativul este format dintr-un picior fix în formă de potcoavă și un braț mobil care poartă toată aparatura optică centrată pe axa tubului microscopului. Atît tubul cît și aparatul de luminat și polarizat

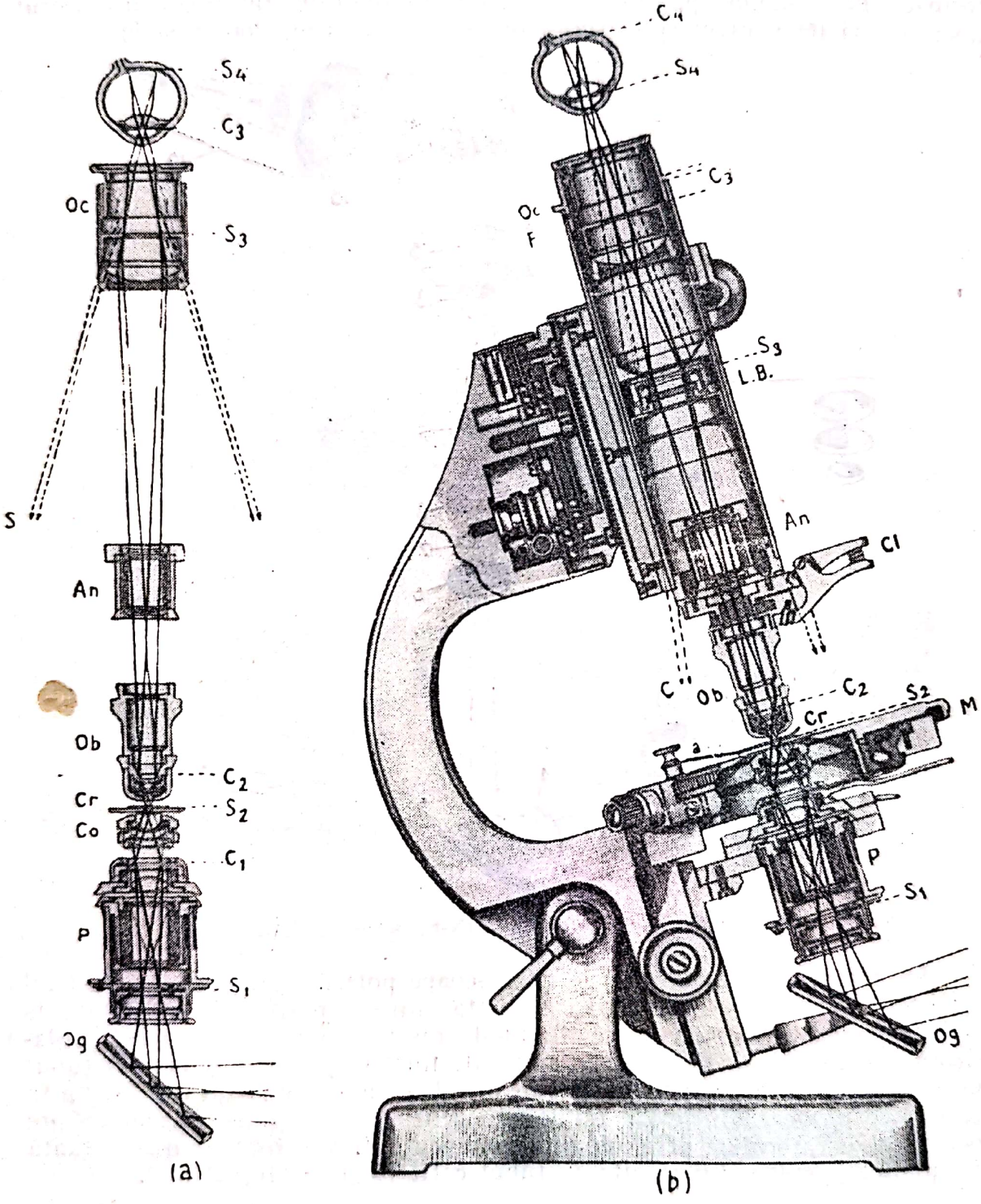


Fig. 266. Microscopul polarizant tip Leitz-Wetzlar:
a — dispozitiv ortoscopic; *b* — dispozitiv conoscopic.

Scanned with OKEN Scanner

lumina pot fi mișcate în sus și în jos cu ajutorul unor șuruburi și cremaliere, în vederea punerii la punct a imaginilor, respectiv a iluminării corecte a preparatului, masa microscopului rămînînd fixă. Tubul microscopului este format dintr-o singură piesă cilindrică, iar lumina este transmisă cu ajutorul unei oglinzi (*Og*) direct spre ochiul observatorului (fig. 266, *a* și *b*).

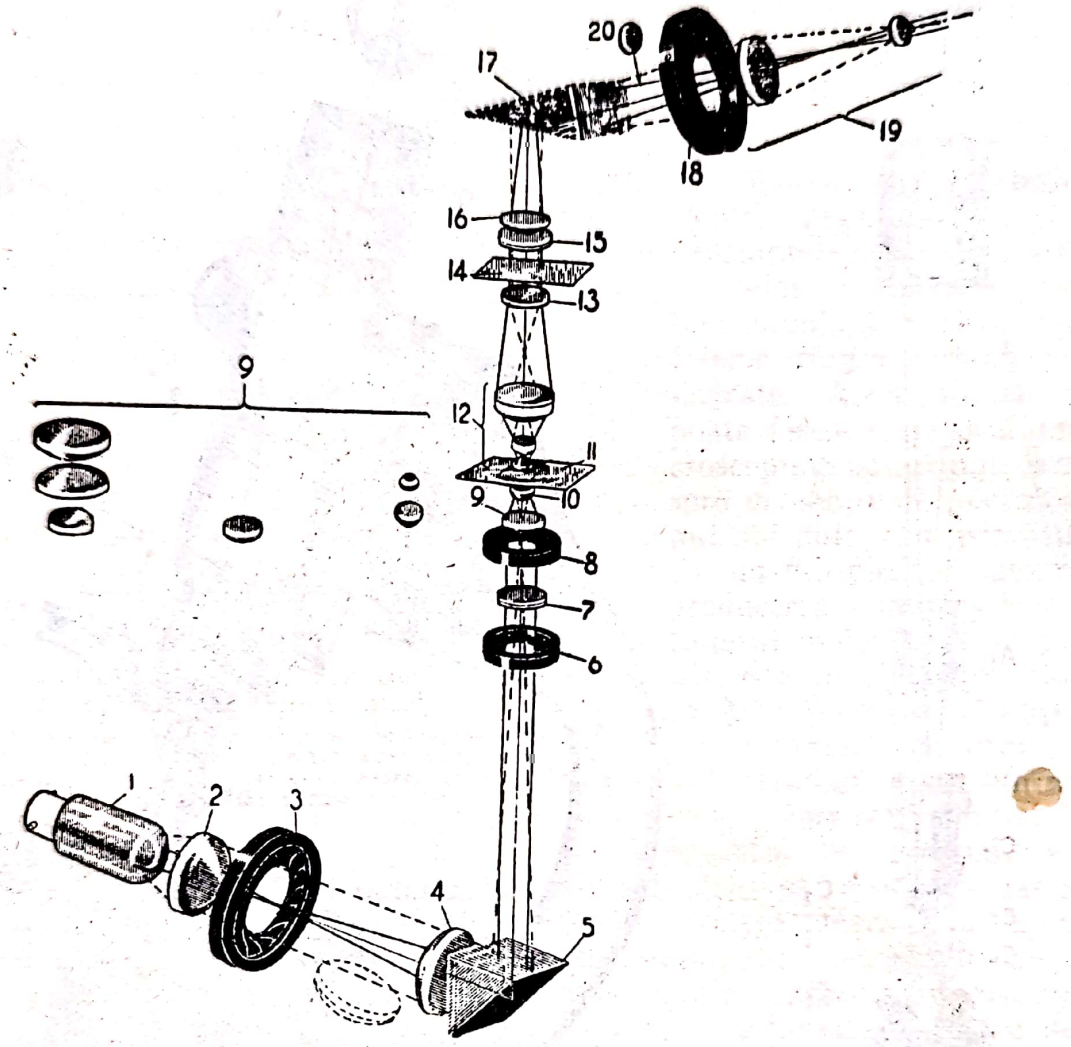
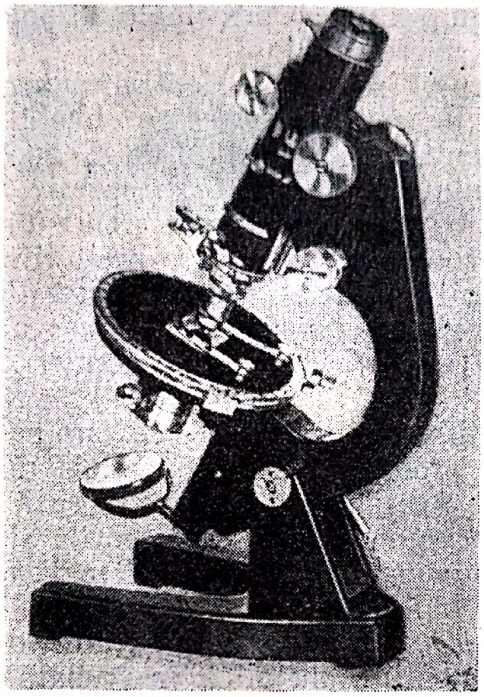


Fig. 267. Microscopul polarizant tip MIN-8; schema părților componente.

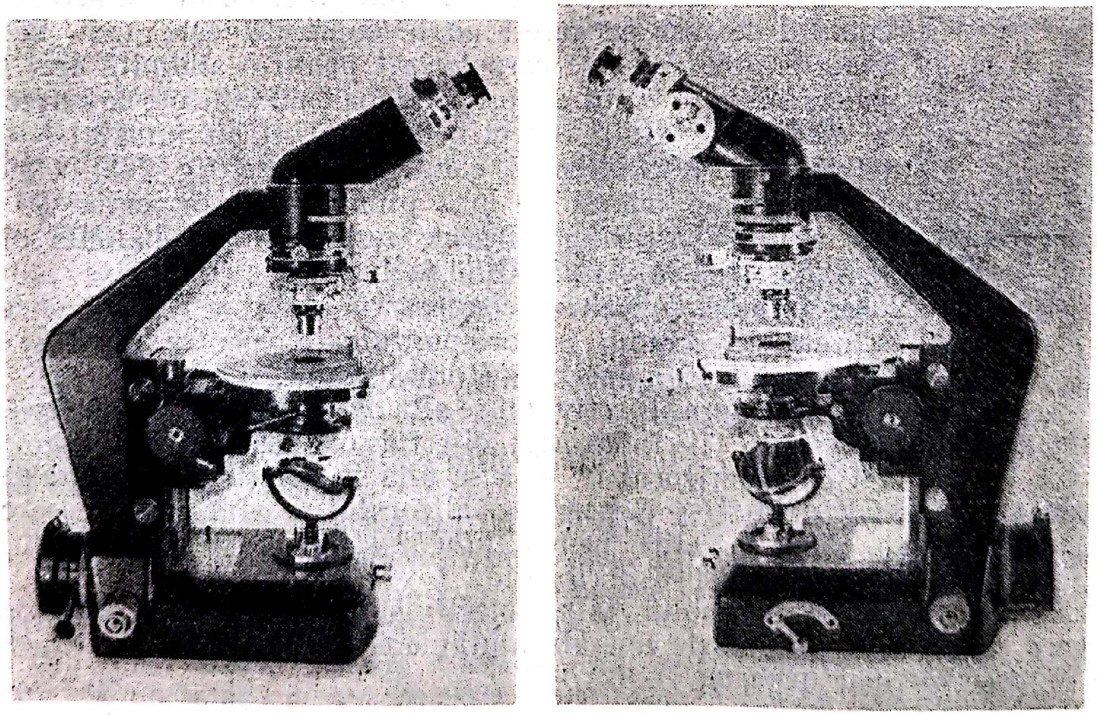
La modelele cele mai noi de microscoape polarizante, cum este modelul MIN-8, stativul este o piesă fixă formată dintr-o platformă orizontală la care se fixează dispozitivul de iluminat, un bloc vertical ce poartă polarizorul și masa microscopului și un braț, tot fix, pe care este montat tubul microscopului. Acesta este constituit din două piese, una dreaptă și alta cotită, ce formează între ele un unghi obtuz. Lumina este transmisă spre ochiul observatorului prin două prisme cu reflexie totală, una situată în platforma stativului și alta în tubul cotit (*5* și *17*, fig. 267) *.

* Notațiile din paranteze se referă la microscoapele tip Leitz (fig. 266 *a* și *b*), respectiv tip MIN-8 (fig. 267).

MICROSCOAPE POLARIZANTE



Modelul Leitz



Modelul MIN – 8

Scanned with OKEN Scanner

În *polarizor* (*P*, respectiv *7*) lumina naturală este transformată în lumină polarizată liniar. Planul secțiunii principale a polarizorului coincide cu planul de simetrie al microscopului.

Deasupra polarizorului se află o lentilă convergentă fixă C_1 (respectiv condensor de schimb 9) și un *condensor* mobil (*Co*, respectiv *10*) format din mai multe lentile, care au rolul de a concentra lumina polarizată asupra secțiunii cristalului de studiat (*Cr*, respectiv *11*). Aceasta este fixată pe *masa microscopului* (*M*) cu ajutorul unor arcuri (*a*). Masa se poate roti în jurul axei optice a microscopului, dîndu-ne posibilitatea de a studia reacția cristalului asupra luminii polarizate în toate direcțiile din planul secțiunii, aduse pe rînd să coincidă cu direcția de filtrare a polarizorului. Ea este gradată, iar suportul ei este prevăzut cu un vernier fix, care permite citirea unghiurilor.

După ce au străbătut cristalul, razele de lumină sînt strînse de *obiectiv* (*Ob*, respectiv *12*), care produce o imagine reală și răsturnată, obiectul fiind așezat dincolo de focar. Această imagine se formează într-un plan (S_3) situat în interiorul tubului *ocularului* (*Oc*) între lentilă și focar. Astfel, ocularul joacă rolul unei lupe, producînd o imagine virtuală (*S*) mărită și răsturnată față de obiect.

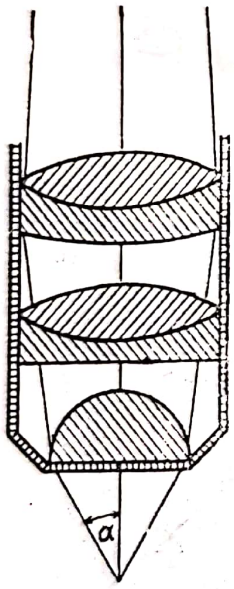


Fig. 268. Apertura numerică a unui obiectiv.

Obiectivul este constituit dintr-o serie de lentile prinse într-o montură metalică înșurubată într-o potcoavă ce se fixează la capătul de jos al tubului printr-un clește sau o săniuță (*Cl*). Două șuruburi laterale ale potcoavei permit centrarea obiectivelor.

Cu cît obiectivul este mai puternic, cu atît deschiderea conului de raze pe care-l poate cuprinde este mai mare. Fiecare obiectiv este caracterizat printr-o anumită *apertură numerică*, $A = n \sin \alpha$, proporțională cu indicele de refracție al mediului * dintre obiectiv și cristal și cu jumătatea unghiului de deschidere al conului de raze (fig. 268). Obiectivele uzuale măresc de la 3 pînă la 62, respectiv 90 de ori, avînd aperturile numerice respective de la 0,08 pînă la 0,85, respectiv 1,25. Cînd se lucrează cu obiective puternice trebuie introdus și condensorul mobil, respectiv condensoarele de schimb 9 corespunzătoare, pentru a umple cu lumină întreaga apertură a obiectivului.

Deasupra obiectivului se află *analizorul* (*An*, respectiv *15*), ce poate fi îndepărtat din tub cu ușurință. El este la fel cu polarizorul ** însă se află în poziție încrucișată față de acesta. În modelul MIN-8 deasupra analizorului se află un disc ce cuprinde trei filtre monocromatice pentru lungimile de undă 486 mμ albastru, 589 mμ galben și 620 mμ portocaliu.

La capătul de jos al tubului, între obiectiv și analizor, este o deschidere în care se pot introduce niște aparate ajutătoare numite *compensatoare*, care vor fi descrise mai departe.

---

* Medii de imersiune: apă (1,33) aer, (1,00), ulei de cedru (1,515).
** La microscoapele MIN-8, nicolii sînt înlocuiți prin polaroizi.

Scanned with OKEN Scanner

Între analizor și ocular se mai află o lentilă ajutătoare, numită *lentila Amici-Bertrand* (*LB*), care în modelul MIN-8 este cuprinsă în tubul cotit al microscopului (*20*).

Ocularul (*Oc*, respectiv *19*) este format și el din două lentile montate într-un tub scurt, ce poate fi scos din tubul microscopului. Între lentilele ocularului se află o diafragmă de care sînt fixate două *fire reticulare* (*F*) perpendiculare unul pe altul și riguros paralele cu urma secțiunilor principale ale celor doi nicoli.

Ocularele uzuale măresc de la 4 pînă la 10, respectiv 15 ori. Mărirea totală a microscopului, care este egală cu produsul măririlor obiectivului și ocularului, merge de la 16 pînă la 800, respectiv 1 350 de ori.

Microscoapele optice cele mai puternice pot mări pînă la 2 000 de ori. Tehnica modernă a pus însă la dispoziția cercetătorilor microscoape cu o putere de mărire mult mai mare. Cu microscopul electronic pot fi studiate și fotografiate cristalele cele mai fine, de dimensiunile milimicronilor.

Cu microscopul polarizant, afară de observațiile microscopice obișnuite, se pot face observații între „nicolii încrucișați", adică cu secțiunile principale făcînd un unghi de 90° între ele atît în lumină paralelă cît și în lumina convergentă.

În primul caz, se scoate condensorul și lentila Amici-Bertrand și se observă imaginea mărită a cristalului, analizînd direcții paralele în cristal. Acesta este modul de studiere a cristalelor în lumină paralelă sau în *ortoscop*. Imaginile reale și virtuale ale cristalului date de ortoscop se găsesc în planele *S*.

În al doilea caz, se introduce condensorul, care concentrează un fascicul conic de raze asupra cristalului, dînd posibilitatea de a analiza simultan o serie de direcții înclinate în cristal, într-o imagine ce se formează în planul focal posterior al obiectivului și care poate fi observată prin introducerea lentilei Amici-Bertrand. În felul acesta se studiază cristalele în lumină convergentă sau în *conoscop*. Imaginile conoscopice date de razele convergente se formează în planele *C*.

Mersul razelor de lumină prin doi nicoli. Înainte de a descrie fenomenele ce se observă în cristale prin trecerea luminii polarizate, trebuie studiat modul cum se propagă lumina prin cei doi nicoli ai tipului de microscoape polarizante cu nicoli.

Dacă nicolii sînt paraleli, adică secțiunile lor principale sînt paralele, atunci raza extraordinară care iese din polarizor, ajungînd în analizor, se află în aceleași condiții de vibrație ca în primul nicol și trece nestingherită mai departe (fig. 269, *a*).

Dacă nicolii sînt încrucișați, raza ieșită din polarizor intră în analizor cu vibrațiile perpendiculare pe secțiunea principală a acestuia, adică în condițiile razei ordinare. Ea este eliminată prin reflexie totală, încît prin analizor nu mai trece lumina (fig. 269, *b*).

În cazul cînd secțiunile principale ale polarizorului și analizorului fac între ele un unghi diferit de 90°, atunci raza polarizată se va descompune în analizor în două componente, *o'* și *e'*, cu vibrațiile respectiv perpendiculare și paralele cu secțiunea principală a analizorului. Componenta *o'* este eliminată prin reflexie totală, încît nu va trece decît componenta *e'*. Intensitatea

luminii ce trece prin analizor va fi mai mică decît în cazul nicolilor paraleli (fig. 269, *c*).

Metode de studiu al cristalelor cu microscopul polarizant. Pentru a studia mineralele şi rocile la microscopul polarizant, se pregătesc, cu ajutorul unor

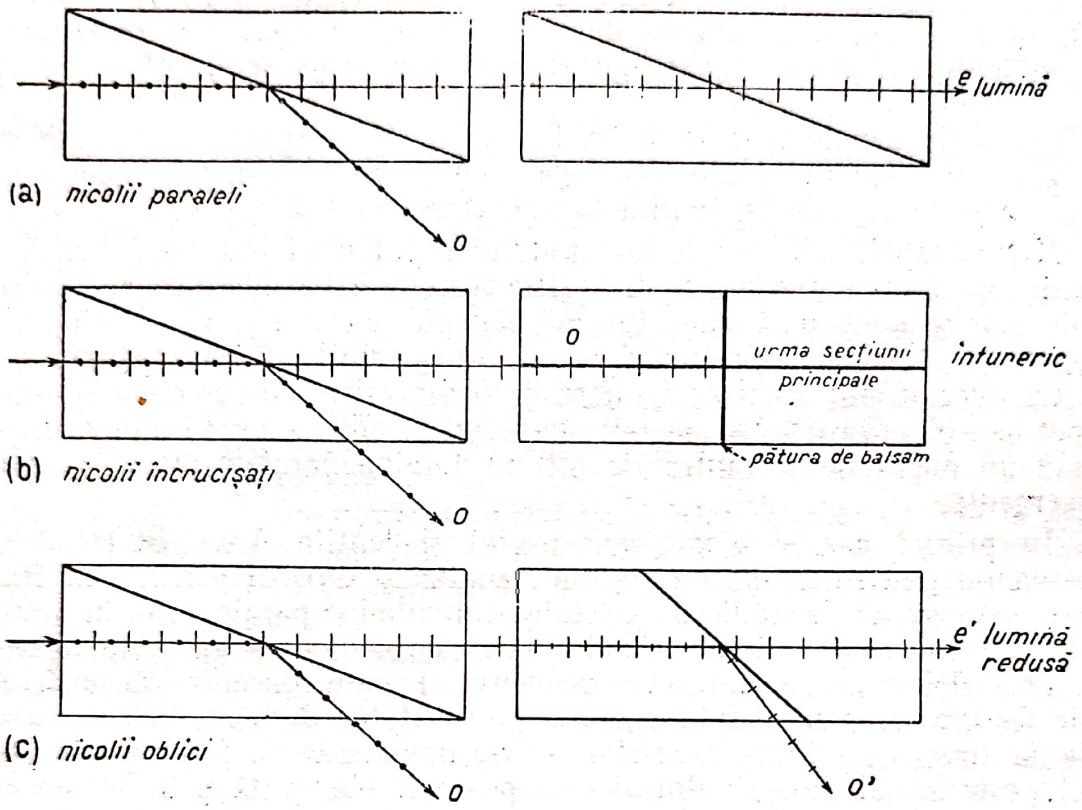


Fig. 269. Mersul razelor de lumină prin doi nicoli.

aparate de şlefuit, preparate extrem de subţiri din minerale şi roci, numite *secţiuni subţiri*. Acestea trebuie să aibă feţele perfect paralele, iar grosimea lor trebuie să fie cuprinsă între 0,02 şi 0,03 mm. La grosimea aceasta, majoritatea mineralelor sînt transparente, afară de minereuri, care rămîn de obicei opace.

Secţiunea se montează în balsam de Canada între două plăci mici şi subţiri de sticlă. Astfel montată, ea se aşază pe masa microscopului pentru studiu.

Studiul mineralelor în secţiuni subţiri poate fi făcut fie în lumină paralelă (ortoscop), fie în lumină convergentă (conoscop). În lumină paralelă se pot face observaţii cu un singur nicol, sau între doi nicoli încrucişaţi, pe cînd în lumina convergentă, observaţiile se fac numai între nicoli încrucişaţi.

b. Studiul cristalelor cu un singur nicol

Unele caracteristici ale cristalelor pot fi observate folosind numai un singur nicol, şi anume polarizorul. Pentru aceasta se scoate analizorul, deplasîndu-l afară din tubul microscopului.

În aceste condiţii de observaţie, secţiunile subţiri ale mineralelor sînt aproape toate transparente, ceea ce permite studierea cu uşurinţă a refringenţei şi a culorii lor, forma geometrică a conturului, precum şi felul clivajului sau al spărturilor, incluziunile şi aranjamentul lor, se pot măsura dimensiunile mineralelor, precum şi rapoartele cantitative dintre ele etc. Aceste observaţii sînt uneori suficiente pentru a recunoaşte anumite minerale.

Aici se va insista numai asupra studiului refringenţei mineralelor şi asupra fenomenelor de absorbţie a luminii în cristale, de care depinde culoarea acestora.

Refringenţa cristalelor anizotrope

Indicii de refracţie ai cristalelor birefringente se determină prin metodele descrise la mediile izotrope, care se complică însă prin apariţia a două raze refractate, în loc de una.

Metoda prismei se aplică cu succes numai la cristalele uniaxe, a căror axă principală trebuie să fie paralelă cu muchia corespunzătoare unghiului ω al prismei. Se măsoară unghiul de deviaţie minimă a celor două raze refractate, care se deosebesc cu ajutorul unui nicol.

Metoda imersiunii poate fi întrebuinţată cu folos numai dacă sînt secţiuni bine orientate care să dea indicii principali ai mineralului. Se aduc pe rînd direcţiile de vibraţie ale celor două raze din secţiune, paralele cu direcţia de filtrare a polarizorului şi se determină indicele respectiv cu lichide potrivite.

Mai des întrebuinţată este însă metoda refractometrului, care permite determinarea indicelui de refracţie al razei ordinare într-o secţiune oarecare şi a ambilor indici principali în secţiunile paralele cu axa optică. În luneta refractometrului se observă două limite de luminozitate corespunzătoare celor două raze refractate, ale căror direcţii de vibraţie se determină cu ajutorul unui nicol. În cazul unui cristal uniax, prin rotirea emisferei de sticlă, una din limite rămîne fixă (raza *o*), iar cealaltă variază (raza *e*). Măsurînd unghiurile limită corespunzătoare poziţiilor extreme şi aplicînd formula cunoscută, se află cei doi indici de refracţie principali. La mineralele biaxe, problema complicîndu-se, e preferabilă întrebuinţarea de secţiuni orientate, determinînd valorile extreme care dau indicii principali de refracţie.

În secţiuni subţiri, refringenţa mineralelor se manifestă prin „relieful" lor, care depinde de valoarea absolută a indicilor de refracţie respectivi şi este scos în evidenţă prin fenomenul de reflexie totală (dunga luminoasă a lui Becke).

Dependenţa reliefului de indicii de refracţie la mineralele anizotrope poate fi foarte bine observată într-o secţiune subţire de calcit paralelă cu faţa de romboedru. Rotind secţiunea pe masa microscopului, relieful apare pozitiv cînd diagonala lungă a feţei de romboedru, în direcţia căreia vibrează raza *o*, este paralelă cu direcţia de filtrare a polarizorului, şi este negativ cînd diagonala scurtă (raza *e*) este paralelă cu această direcţie.

În studiile curente la microscopul polarizant se întrebuinţează adesea metoda lui Becke, pentru a determina unele minerale prin compararea indicilor

lor de refracţie cu aceia ai unui mineral cunoscut sau cu indicele balsamului. Metoda se aplică mai ales la determinarea feldspaţilor, minerale foarte răspîndite în natură şi a căror compoziţie chimică şi proprietăţi fizice sînt foarte bine studiate. Determinînd cu aproximaţie indicii unui grăunte de feldspat şi prin compararea lor cu indicii cunoscuţi ai unui grăunte învecinat de cuarţ, ne putem da seama de felul fedspatului.

Absorbţie şi pleocroism

În trecerea ei într-un cristal, lumina este mai mult sau mai puţin absorbită, încît intensitatea totală a luminii la ieşire este în general mai mică decît la intrare.

Dacă absorbţia luminii este egală pentru toate regiunile spectrului vizibil, chiar şi pentru infraroşu şi ultraviolet, atunci lumina care iese din cristal va avea cam aceeaşi valoare, din punct de vedere spectral, ca şi înainte de a fi intrat în el: mineralul sau cristalul apare clar ca apa şi se spune că este *transparent* şi *incolor*. Dacă însă lumina este complet absorbită în cea mai mare parte a spectrului, chiar de către foiţe subţiri dintr-un mineral, atunci mineralul este *opac*. Cele mai multe minerale metalifere sînt opace.

De obicei însă absorbţia nu este egală pentru diferitele radiaţii care compun lumina albă. Unele regiuni ale spectrului pot fi mai mult absorbite şi altele mai puţin, aşa încît lumina care trece va fi constituită din amestecul radiaţiilor neabsorbite, iar mineralul va apărea *colorat* prin transparenţă.

1. În corpurile amorfe şi în cristalele optic izotrope, absorbţia luminii este aceeaşi în toate direcţiile, încît culoarea mineralului este constantă pentru aceeaşi grosime. Dacă se priveşte printr-o sferă de granat roşu, în orice direcţie, lumina care trece este tot roşie.

2. La cristalele anizotrope s-a observat însă o variaţie a culorii în secţiuni subţiri, după poziţia lor în raport cu polarizorul, ceea ce se explică prin variaţia absorbţiei razelor de lumină cu direcţia. Această proprietate se numeşte *pleocroism*. Ea este mai marcată la unele minerale şi constituie o caracteristică preţioasă pentru determinarea lor la microscop, în secţiuni subţiri. Variaţia absorbţiei razelor de lumină în cristalele anizotrope este o funcţie elipsoidală asemănătoare cu aceea a indicilor de refracţie şi a vitezelor de propagare, încît se pot deosebi, ca şi în cazul birefringenţei, cristale uniaxe şi cristale biaxe.

La cristalele uniaxe, absorbţia razei ordinare este aceeaşi în toate direcţiile, pe cînd absorbţia razei extraordinare variază cu direcţia. În consecinţă, culoarea corespunzătoare razei ordinare rămîne constantă, pe cînd aceea a razei extraordinare se schimbă cu direcţia şi diferă cu atît mai mult de prima cu cît ne apropiem de direcţia axei optice.

Culoarea razei ordinare, numită şi *culoare de bază*, se poate observa într-o secţiune perpendiculară pe axa optică, deci paralelă cu pinacoidul bazal. La rotirea secţiunii pe masa microscopului, ea rămîne neschimbată.

Într-o secţiune paralelă cu axa optică, putem observa ambele culori, aducînd succesiv cînd una cînd cealaltă direcţie de vibraţie a secţiunii de cristal în poziţie paralelă cu secţiunea principală a polarizorului, a cărei

urmă coincide cu firul reticular N-S al ocularului. Cînd axa optică este paralelă cu acest fir reticular, se observă culoarea de absorbţie a razei extraordinare, iar cînd direcţia perpendiculară ajunge în această poziţie, atunci se observă culoarea razei ordinare. În toate celelalte direcţii apare o culoare intermediară, corespunzătoare lui ε'.

Direcţiile în care absorbţia are valori extreme se numesc *axele de absorbţie;* cele două culori extreme se numesc *culori axiale*, iar fenomenul, *dicroism.*

La cristalele biaxe se disting trei culori axiale extreme, corespunzătoare celor trei axe ale indicatricei (*tricroism*). Axele de absorbţie coincid cu cele ale indicatricei numai în cazul cristalelor rombice. În sistemele monoclinic şi triclinic, ele diferă de acelea ale indicatricei, ba chiar pot să nici nu mai fie perpendiculare între ele, încît forma suprafeţei de absorbţie poate diferi mult de aceea a indicatricei.

Pleocroismul poate fi observat în secţiuni subţiri numai la acele minerale care prezintă absorbţii foarte deosebite în direcţii diferite. La cristalele incolore, pleocroismul nu se poate observa. Absorbţia se poate face în trei feluri:

— în diferite direcţii ale cristalului sînt absorbite diferite regiuni ale spectrului în mod egal, încît intensitatea luminii rămîne cam aceeaşi în toate direcţiile. Rezultă culori egal de palide, în diferite direcţii;

— cam aceleaşi radiaţii ale spectrului sînt absorbite în diferitele direcţii din cristal, însă cu intensitate diferită. Se va observa deci aceeaşi culoare în diferite saturaţii;

— absorbţia variază atît în ce priveşte radiaţia cît şi în ce priveşte intensitatea. Se vor observa deci culori diferite în tonalităţi diferite.

Exemple de minerale pleocroice. Printre mineralele uniaxe, se cunosc exemple clasice de dicroism la turmalină şi la beril.

Turmalinele ferifere, în special, prezintă un pleocroism foarte marcat. Raza extraordinară, ce vibrează în direcţia axei optice (n_p, turmalina fiind optic negativă), este mai puţin absorbită şi dă nuanţe de culori mai palide, iar raza ordinară, care vibrează în direcţia perpendiculară (n_g), este mai puternic absorbită şi dă culori mai pronunţate (fig. 270).

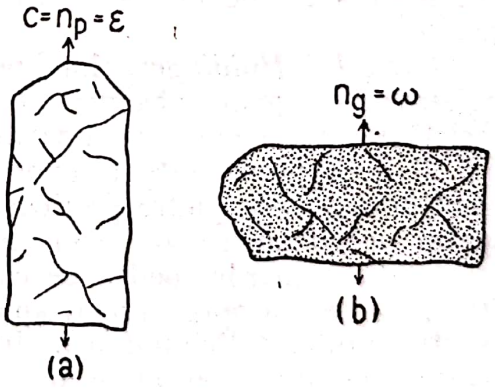


Fig. 270. Pleocroismul turmalinei: *a* — în direcţia axei optice; *b* — perpendicular pe axa optică.

Formula de absorbţie este $\omega > \varepsilon$, iar culorile respective sînt foarte variate, de exemplu:

ε (n_g) = brun-gălbui pînă la negru, verde, albăstrui;
ε (n_p) = galben, violaceu-roşcat, cenuşiu-violaceu-palid.

Berilul, varietatea *smaragd*, arată următorul dicroism în secţiuni mai groase: ε (n_p) verde-marin, ε (n_g) verde-gălbui. Alte varietăţi de beril prezintă nuanţe albăstrui, gălbui sau roz.

Mai numeroase sînt exemplele de pleocroism la mineralele biaxe. Se citează numai acelea care se întîlnesc mai des în studiile microscopice: biotitul, amfibolii, piroxenii, epidoții, staurolitul, cordieritul etc.

Biotitul brun prezintă un pleocroism foarte pronunțat; paralel cu alungirea și cu clivajele, absorbția este foarte puternică, iar perpendicular pe ele, este mai slabă (fig. 271). Formula de absorbție este: n_g brun-roșcat-închis $\geqslant n_m$ brun-roșcat-închis $\gg n_p$ galben ca paiul.

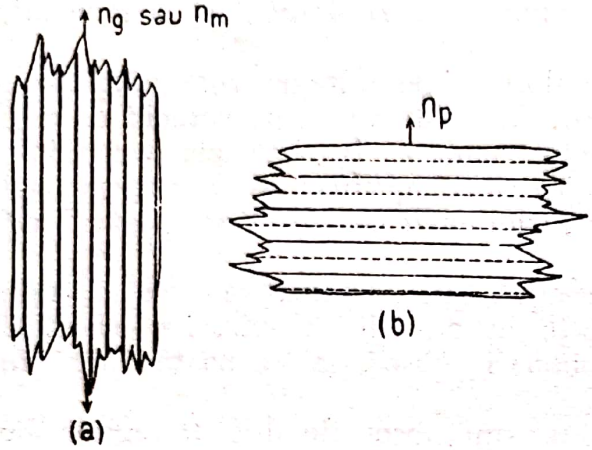


Fig. 271. Pleocroismul biotitului:
a — în direcția planelor de clivaj; *b* — perpendicular pe planele de clivaj.

Cu ajutorul pleocroismului se pot deosebi *hornblendele* pleocroice (n_g verde-intens $\geqslant n_m$ verde $> n_p$ verde-gălbui-deschis) de *augitele* nepleocroice.

Un exemplu clasic de mineral biax pleocroic este *cordieritul*. Acesta a fost descoperit în 1809 de către Cordier, care observase că unele pietricele din albia rîurilor din Ceylon își schimbă culoarea după direcția în care sînt privite. Cordieritul care cristalizează în sistemul rombic, prezintă următorul tricroism: n_g albastru-închis $\gg n_m$ albastru-cenușiu $\gg n_p$ galben-deschis.

Alte exemple de pleocroism: *riebeckitul*: n_g verde-gălbui $< n_m$ albastru-deschis $< n_p$ albastru-închis; *epidotul comun*: $n_m > n_g > n_p$, de la verde-gălbui pînă la incolor; *staurolitul*: n_g galben-auriu $> n_m$ galben-palid $\geqslant n_p$ incolor.

Lupa lui Haidinger. La unele minerale transparente, fenomenul pleocroismului se poate observa chiar cu ochii liberi, cum este cazul la unele varietăți verzi închise de turmalină, la unele berile, cordierite și pennine.

Această proprietate a unor minerale este folosită în bijuterie, pentru identificarea unor pietre prețioase. În acest scop, bijutierii se folosesc de un aparat numit „dicroscop" sau „lupa lui Haidinger" (fig. 272). Acest aparat constă dintr-un romboedru de calcit și o lupă, prinse într-o montură cilindrică. În partea opusă lupei, aparatul are o deschidere de formă pătrată sau dreptunghiulară. Privind prin lupă, se observă două imagini alăturate ale acestei deschideri, produse de romboedrul de calcit: una corespunzătoare razei ordinare și cealaltă razei extraordinare. Se așază înaintea deschiderii o lamă de cristal pleocroic și se privește prin lupă: cele două imagini apar colorate diferit. Pentru a vedea culorile celor două raze refractate ce străbat lama de cristal, se rotește lama pînă ce deosebirea între culori devine maximă. În acest moment direcțiile de vibrație din romboedrul de calcit și din lama de cristal coincid.

Tot aici trebuie menționate așa-numitele *aureole pleocroice* care se observă la anumite minerale, în secțiuni subțiri. Acestea sînt pete circulare în jurul unor cristale foarte mici de minerale străine, incluse în mineralul gazdă.

În jurul acestor cristale mici, pleocroismul mineralului gazdă este mult mai puternic decît în celelalte părți ale lui. Aureolele pleocroice se datoresc acțiunii unor minerale radioactive, ca zirconul, rutilul, ortitul, ce se găsesc

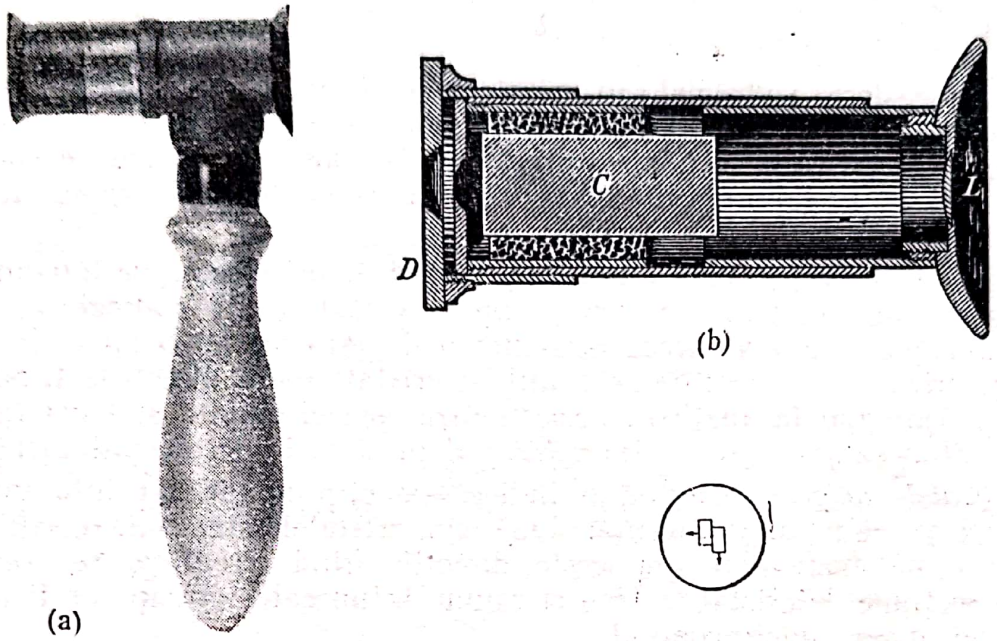


Fig. 272. Lupa lui Haidinger:
a — aparatul; *b* — secțiune prin aparat; *L* — lentilă; *C* — cristal de calcit; *D* — disc cu deschidere dreptunghiulară; *în cerc* — imaginea dedublată a deschiderii cu direcțiile de vibrație a celor două faze refractate.

incluse în mineralul gazdă. Alte incluziuni, ca, de exemplu apatitul, nu produc astfel de aureole.

Aureolele pleocroice se întîlnesc mai ales în biotitele unor granite vechi, în unele hornblende, în cordierit etc.; culoarea lor este închisă, brună, în biotite, galbenă, în cordierit (numai în direcția n_p). Ele au fost folosite pentru calcularea aproximativă a vîrstei rocilor în care se găsesc.

c. Studiul cristalelor între nicoli încrucișați în lumina paralelă

Mare parte din proprietățile optice ale cristalelor pot fi studiate numai între nicolii încrucișați, deci cu analizorul introdus în tubul microscopului. În aceste condiții și dacă nici o secțiune nu se află pe masa microscopului, lumina ce vine din polarizor este oprită în analizor, încît cîmpul microscopului apare întunecat.

Așezînd pe masa microscopului, în drumul razelor polarizate, o secțiune de cristal, prima observație care se poate face ne lămurește dacă secțiunea este izotropă sau anizotropă. În cazul unui mineral anizotrop, cu ajutorul fenomenelor de interferență și de polarizație cromatică, putem să conchidem,

prin studiul extincţiilor, asupra felului indicatricei, a poziţiei sale în cristal şi asupra sistemului cristalografic respectiv; pe de altă parte, ţinînd seama de diferenţa de drum a razelor ce se propagă în secţiune şi de vitezele lor relative, sîntem în măsură să determinăm birefringenţa mineralului şi caracterul ei.

Recunoaşterea izotropiei sau anizotropiei cristalelor. Introducînd pe rînd, între nicolii încrucişaţi, o serie de secţiuni subţiri, diferit orientate, de cristale izotrope şi de cristale anizotrope, se observă că ele se comportă în mod diferit în lumina polarizată, ceea ce ajută ca să fie deosebite unele de altele.

1. *Cristalele izotrope* avînd o indicatrice sferică, orice secţiune într-un astfel de cristal este, din punct de vedere optic, circulară. În consecinţă, o rază de lumină polarizată va trece fără nici o deviaţie printr-o lamă de cristal izotrop, oricare ar fi poziţia secţiunii în cristal, toate direcţiile fiind echivalente. Ajungînd la analizor, această rază este eliminată şi lama izotropă rămîne întunecată, oricum ar fi rotită în planul mesei microscopului (fig. 273).

2. *Cristalele anizotrope*, avînd o indicatrice elipsoidală, prezintă una sau două direcţii de monorefringenţă, după cum cristalele sînt uniaxe sau biaxe. Secţiunile perpendiculare pe aceste direcţii, fiind circulare, se comportă ca şi o secţiune de cristal izotrop şi rămîn întunecate, oricare ar fi poziţia lamei pe masa microscopului.

La cristalele biaxe, din cauza fenomenului de refracţie conică, secţiunile perpendiculare pe axele optice nu sînt complet stinse, analizorul eliminînd numai acele raze ale căror direcţii de vibraţie sînt perpendiculare pe secţiunea lui principală, restul razelor producînd o luminozitate slabă, a cărei intensitate nu variază cu rotirea secţiunii.

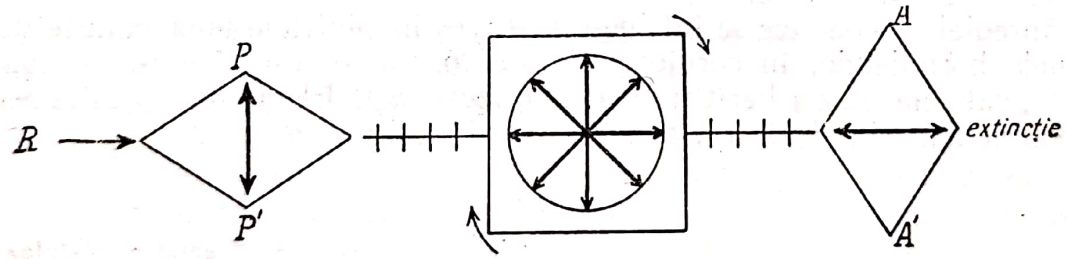


Fig. 273. Reacţia unei lame de cristal izotrope între nicolii încrucişaţi: extincţie în orice poziţie.

Toate celelalte secţiuni din indicatrice sînt elipse ale căror hemiaxe coincid cu direcţiile de vibraţie ale celor două raze refractate ce se propagă prin cristal.

Aşezînd o astfel de secţiune de cristal anizotrop pe masa microscopului, între nicolii încrucişaţi, şi rotind masa, se observă că secţiunea de cristal se luminează şi se întunecă alternativ de patru ori, în timpul unei rotiri de 360°. În timpul iluminării, secţiunea prezintă o coloraţie independentă de culoarea mineralului.

Scanned with OKEN Scanner

Polarizația cromatică

Acest fel de a se comporta al cristalelor anizotrope între nicolii încrucișați se explică prin interferența, în analizor, a razelor refractate ce se propagă prin cristal. Fenomenele ce se observă în funcție de poziția direcțiilor de vibrație din cristal în raport cu direcțiile de filtrare ale nicolilor sînt analizate în cele ce urmează.

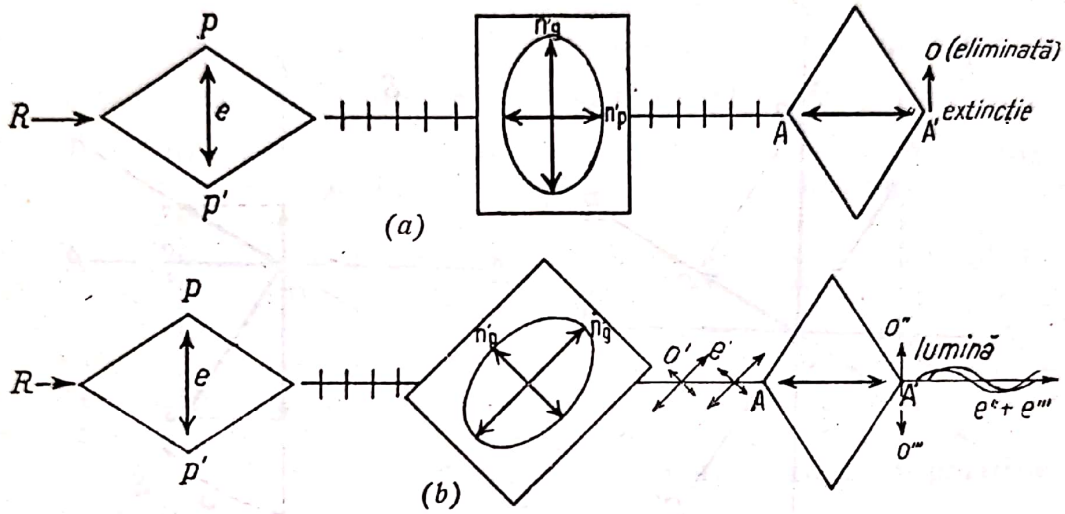


Fig. 274. Reacția unei lame de cristal anizotropă:
a — poziție paralelă : extincție; *b* — poziție oblică: iluminare.

În cazul cînd cele două direcții de vibrație din secțiunea de cristal sînt *paralele* cu secțiunile principale ale nicolilor, raza care vine din polarizor găsește în cristal o direcție de vibrație paralelă cu aceea a polarizorului și este transmisă mai departe (fig. 274, *a*). Ajungînd la analizor, ea este stinsă. În acest moment cristalul apare întunecat și spunem că avem *extincție*.

Dacă se rotește preparatul cu 90°, atunci direcția de vibrație din cristal, perpendiculară pe prima, vine în poziție paralelă cu direcția de vibrație a polarizorului. Raza polarizată trece neinfluențată prin cristal, dar este oprită iarăși de analizor. Avem din nou extincție.

În felul acesta, dacă se rotește platina microscopului de 360°, avem patru extincții la fiecare 90°.

Dacă direcțiile de vibrație ale cristalului sînt *oblice* față de direcțiile de filtrare ale nicolilor, raza de lumină care vine din polarizor (PP') se descompune în cristal în două componente, care vibrează în direcțiile celor două axe ale secțiunii eliptice corespunzătoare din indicatrice (fig. 274, *b*).

În momentul cînd vibrația venită din polarizor se descompune în cristal, cele două vibrații rezultante sînt în concordanță de fază, adică mișcarea vibratorie începe în același timp la amîndouă. În drumul lor prin cristal însă, cele două raze parcurg direcții diferite și se propagă cu viteze diferite $V'_p = \frac{1}{n'_g}$ și $V'_g = \frac{1}{n'_p}$, încît la ieșirea din cristal ele vor avea o anumită *diferență de drum optic*, o anumită *întîrziere* una față de cealaltă.

Intrînd în analizor (AA'), fiecare din cele două raze sînt dublu refractate, descompunîndu-se în cîte o rază ordinară și una extraordinară. Razele ordinare sînt eliminate, pe cînd razele extraordinare e'' și e''', vibrînd în planul secțiunii principale a analizorului, pot trece și sînt puse în condiții de a interfera, deoarece au vibrațiile lor în același plan. Felul cum vor interfera depinde de diferența de drum optic cu care au ajuns la analizor și de felul luminii în care se lucrează.

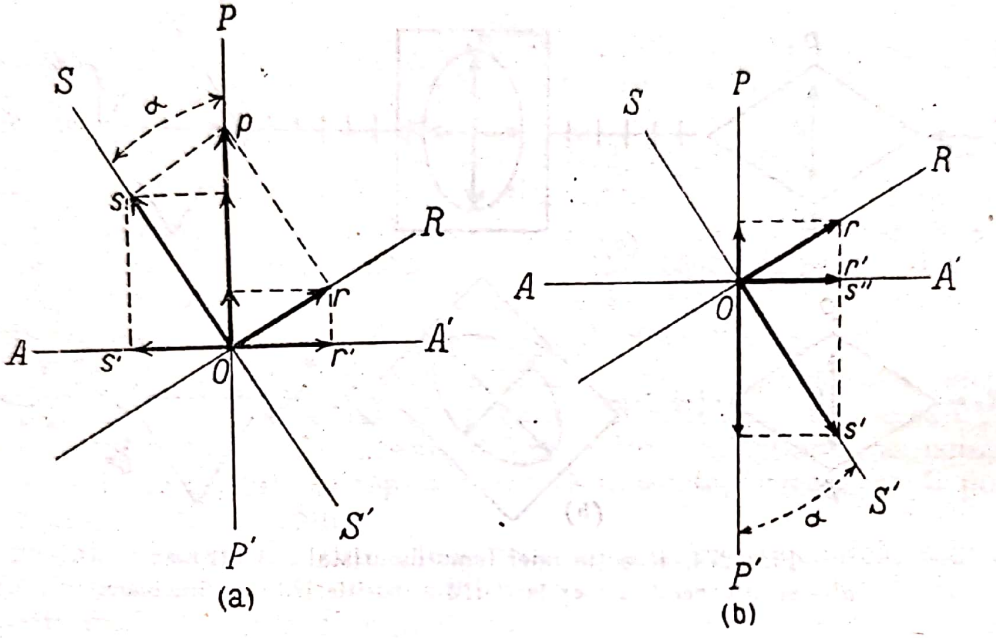


Fig. 275. Interferența razelor refractate în analizor:
a — diferența de drum optic $2n\frac{\lambda}{2}$; *b* — diferența de drum optic $(2n+1)\frac{\lambda}{2}$.

Interferența razelor refractate în lumină monocromatică. Pentru a înțelege fenomenele ce se observă în lumină albă, trebuie explicate întîi fenomenele ce se observă în lumină monocromatică. Sînt două cazuri principale de considerat, după cum diferența de drum optic a celor două raze este un număr par sau un număr impar de $\frac{\lambda}{2}$.

Cazul 1: diferența de drum este $2n\frac{\lambda}{2}$. Fie PP' și AA' direcțiile de vibrație ale polarizorului și analizorului și OS și OR direcțiile de vibrație din secțiunea de cristal, care fac unghiurile α și $90° - \alpha$ cu direcția polarizorului (fig. 275, *a*). Vibrația OP venită din polarizor se descompune în componentele $Or = Op \sin\alpha$ și $Os = -Op\cos\alpha$, care părăsesc cristalul în același moment, fiind în concordanță de fază. În analizor, acestea dau două componente paralele cu AA', care avînd amplitudini egale și de sens contrar, se anulează:

$$Or' = Or\cos\alpha = Op\sin\alpha\cos\alpha$$

$$Os' = Os\sin\alpha = -Op\cos\alpha\sin\alpha.$$

Rezultă că, în cazul unei diferențe de drum de $2n\frac{\lambda}{2}$, componentele extraordinare suferă în analizor o întoarcere a fazei, adică diferența de drum se deplasează cu $\frac{\lambda}{2}$, ceea ce duce la o interferență negativă. În lumină monocromatică secțiunea de cristal va fi totdeauna stinsă, oricare ar fi unghiul α, adică orientarea secțiunii față de nicoli.

Cazul 2: diferența de drum este $(2n + 1)\frac{\lambda}{2}$. Razele ce ies din cristal fiind în discordanță de fază, în timp ce una din ele se îndreaptă spre R, cealaltă a și parcurs o distanță de $\frac{\lambda}{2}$ și se îndreaptă spre S' (fig. 275,*b*). În analizor, diferența de drum se modifică cu o jumătate de λ, încît cele două raze extraordinare, vibrînd în același plan și în același sens, vor interfera pozitiv, iar cristalul se va lumina.

Variind unghiul α, amplitudinile razelor extraordinare (produsul $Op \sin\alpha \cos\alpha$) variază și ele, și anume, pentru $\alpha = 0°, 90°, 180°, 270°$ amplitudinile sînt nule, în consecință se produce extincție, iar pentru $\alpha = 45°, 135°, 225°, 315°$ amplitudinile vor atinge valori maxime, cărora le corespunde și o luminozitate maximă. Rezultă că în timpul unei rotiri de 360° a secțiunii se obțin patru „poziții de extincție", cînd direcțiile de vibrație ale secțiunii sînt paralele cu ale nicolilor, alternînd cu patru iluminări maxime, în pozițiile diagonale (la 45°).

Diferența de drum între cele două vibrații ce ies din cristal depinde de vitezele de propagare, adică de indicii de refracție respectivi din cele două direcții de vibrație din cristal și de grosimea lamei de cristal. Cu cît indicii de refracție sînt mai diferiți și cu cît lama de cristal va fi mai groasă, cu atît diferența de drum va fi mai mare. Această relație se exprimă prin formula următoare:

$$R = e(n'_g - n'_p),$$

în care R este diferența de drum, adică întîrzierea, e grosimea secțiunii de mineral și n'_g și n'_p, indicii de refracție respectivi*.

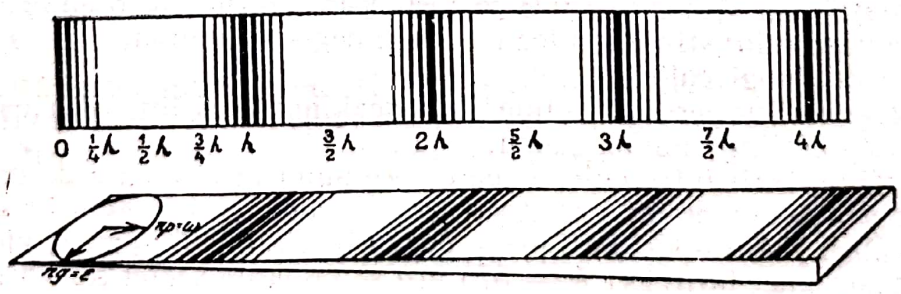


Fig. 276. Pana de cuarț cu franjele de interferență.

Variația diferenței de drum cu grosimea se poate observa cu ajutorul unei *lame de cuarț, tăiată în formă de pană*, paralelă cu o secțiune principală,

* R — *retard* (francez) = întîrziere; e — *épaisseur* (francez) = grosime.

avînd lăţimea paralelă cu axa optică, căreia îi corespunde direcţia de vibraţie n_g, iar lungimea paralelă cu direcţia n_p (fig. 276).

Introducînd pana de cuarţ în locul secţiunii de cristal, între nicolii încrucişaţi, ea va prezenta extincţie cînd este aşezată paralel cu direcţiile de filtrare ale nicolilor, iar în poziţia diagonală, se va observa o alternanţă de dungi întunecate şi dungi luminate (franje de interferenţă).

Grosimea penei de cuarţ crescînd în direcţia lungimii produce o diferenţă de drum din ce în ce mai mare în mersul razelor. În punctele unde cele două raze ies cu o diferenţă de drum de $2n\frac{\lambda}{2}$, se va produce în analizor interferenţă negativă, deci o dungă neagră, iar în locurile unde diferenţa de drum a celor două raze este $(2n+1)\frac{\lambda}{2}$, se obţine interferenţă pozitivă, deci lumină de culoarea luminii monocromatice întrebuinţate.

Interferenţa razelor refractate în lumină albă. Culori de interferenţă. La microscop se lucrează de obicei în lumină albă, care se ştie că este compusă din radiaţii cu lungimi de undă diferite. Pentru o anumită grosime a unei secţiuni de cristal anizotrop, diferenţa de drum a diferitelor radiaţii ce compun lumina albă variază, fiind la una sau mai multe radiaţii un număr par de $\lambda/2$, pentru altele, un număr impar de $\lambda/2$, iar la unele radiaţii putînd exista şi valori intermediare. Radiaţiile care au o întîrziere de un număr par de jumătăţi de λ se vor stinge în analizor, cele care prezintă o întîrziere de un număr impar de $\lambda/2$ vor interfera pozitiv, secţiunea apărînd colorată în culorile complementare celor stinse. Aceste culori se numesc *culori de interferenţă* sau *de birefringenţă*. Intensitatea lor maximă se observă în poziţia diagonală.

Culorile de interferenţă sînt analoge culorilor spectrale din scara cromatică al lui Newton şi variază în mod regulat cu creşterea diferenţei de drum, adică cu grosimea lamei de cristal şi cu indicii de refracţie corespunzători direcţiilor razelor refractate.

Această dependenţă este evidenţiată prin reacţia asupra luminii albe polarizate, a unei *pene de cuarţ*, între nicolii încrucişaţi. Introducînd pana de cuarţ în poziţia diagonală, se observă, pe măsură ce o facem să înainteze, o succesiune repetată de culori spectrale. La fiecare grosime a penei de cuarţ unele radiaţii sînt stinse şi altele se însumează, rezultînd o culoarea mixtă, complementară celor stinse. În loc de dungi negre şi luminate, se va observa o succesiune de dungi colorate.

Culorile de interferenţă se împart în mai multe ordine, din care ochiul nostru poate distinge numai patru.

În ordinul întîi intră culorile care corespund la diferenţe de drum de la 0—575 m μ*, şi anume în următoarea succesiune: negru-cenuşiu-alb-galben deschis-galben intens-portocaliu-roşu-purpuriu-violet. Culoarea violetă corespunzătoare unei întîrzieri $R = 575$ mμ se numeşte violet sensibil de ordinul I şi este considerată ca formînd limita între ordinul I şi II.

În ordinul al doilea apare succesiunea albastru-verde-galben-portocaliu-roşu-violaceu, cuprinsă între 575 şi 1 100 mμ.

* Diferenţa de drum se măsoară cu aceleaşi unităţi ca lungimile de undă, adică cu unităţi Å $= 10^{-8}$ cm sau cu milimicroni (m_μ = o milionime de mm).

În ordinul al treilea apar aceleași culori, dar mai palide, iar în ordinele superioare culorile sînt din ce în ce mai șterse, încît nu se mai observă decît nuanțe palide de verde și roșu, care se confundă la urmă într-o nuanță cenușie-albă, numită „alb de ordinul superior".

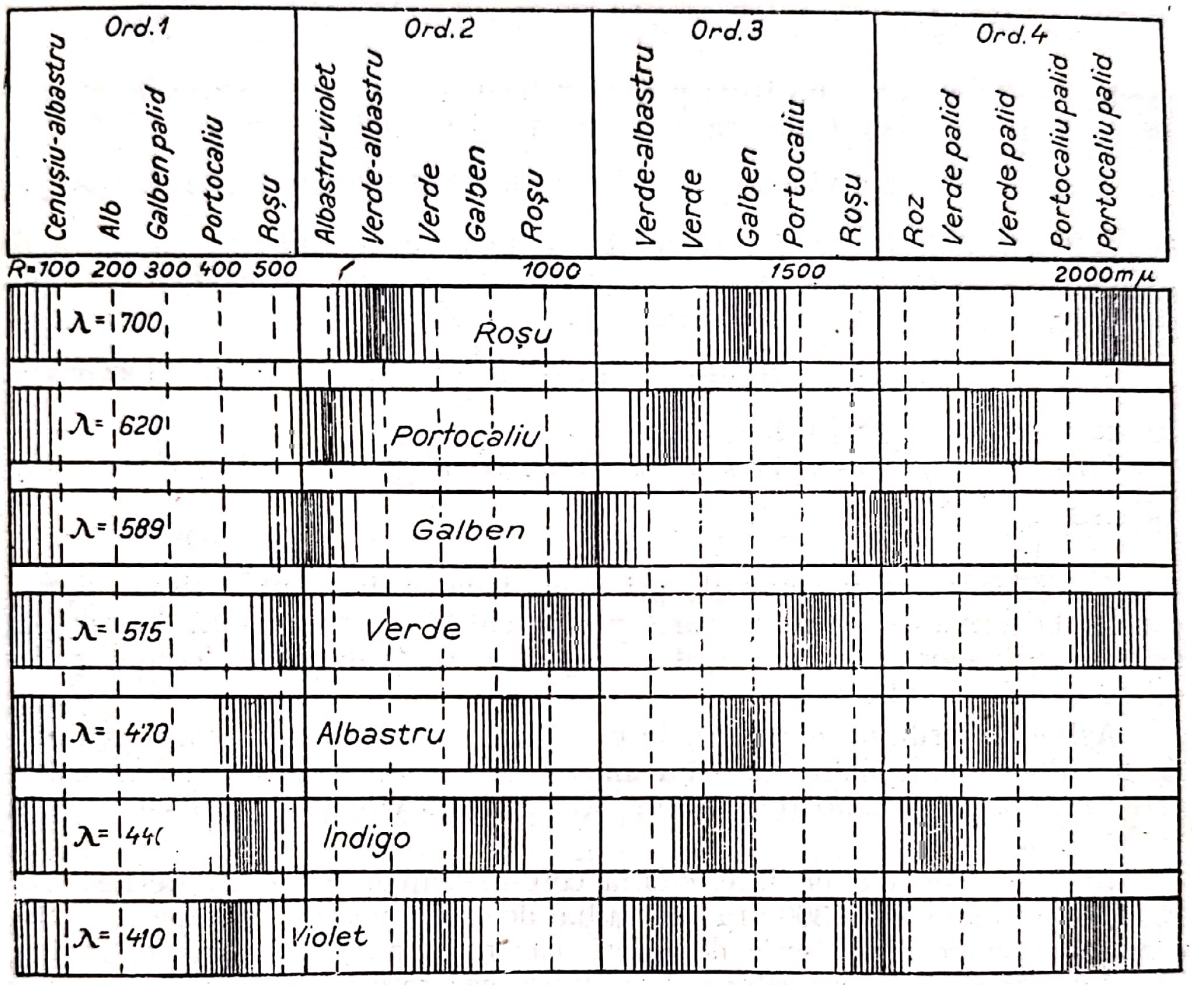


Fig. 277. Franjele de interferență produse de pana de cuarț în diferite lumini monocromatice.

Această succesiune de culori de interferență poate fi ușor înțeleasă cu ajutorul figurii 277, în care sînt alăturate franjele de interferență date de pana de cuarț în următoarele lumini monocromatice mai importante:

roșu	$\lambda = 700\ m\mu$	albastru	$\lambda = 470\ m\mu$
portocaliu	$\lambda = 620\ m\mu$	indigo	$\lambda = 440\ m\mu$
galben	$\lambda = 589\ m\mu$	violet	$\lambda = 410\ m\mu$

Liniile negre din diferitele spectre corespund la diferențe de drum de un număr par de $\frac{\lambda}{2}$ a radiației respective. Aceste interferențe negative se produc, la diversele radiații, la grosimi diferite.

În ipoteza că diferența de drum R între cele două raze refractate este abia cît o fracțiune din λ a radiației violete, adică a culorii cu cea mai mică lun-

gime de undă ea poate fi socotită neglijabilă. Pentru celelalte culori cu lungimea de undă mai mare, această diferență nici nu contează, fiind aproape nulă; în consecință, vibrațiile celor două raze sînt în concordanță de fază, ceea ce se traduce în analizor prin interferență negativă. Toate culorile vor fi aproape stinse între nicolii încrucișați, încît abia se observă o coloraţie cenușie.

La o întîrziere de 275 mμ, care este egală cu $\frac{\lambda}{2}$ a radiației galbene, se va produce o interferență pozitivă pentru galben, pe cînd violetul este aproape stins, iar roșu e slab. Culoarea rezultată va fi un galben intens.

Dacă $R = 410$ mμ, violetul este stins, roșu interferează pozitiv $\left(\text{aproape } \frac{\lambda}{2}\right)$, iar celelalte culori vor fi mai mult sau mai puțin intense. Culoarea de interferență ce rezultă este un galben-roșiatic, în care roșu apare cu 80% din intensitatea sa maximă (care are loc la 350 mμ).

La $R = 575$ mμ, la limita ordinului I, violetul $\left(\frac{3}{2}\lambda\right)$ apare foarte viu, iar galbenul este stins (λ).

În ordinul al II-lea, la $R = 660$ mμ, se stinge portocaliul (λ) și apare albastru $\left(\text{cca. } \frac{3}{2}\lambda\right)$.

Culorile de interferență ale primelor două ordine sînt mai vii și mai curate, la formarea lor luînd parte puține culori ale spectrului. În schimb, culorile ordinelor superioare sînt mai palide, din cauza interferențelor din ce în ce mai numeroase.

Astfel, în ordinul al treilea, la o întîrziere de 1650 mμ apare o culoare de nuanță roșie formată dintr-un amestec de roșu, portocaliu și albastru, care înlocuiește următoarele culori stinse: roșu-viu (2λ), galben (3λ) și violet (4λ).

În fine, culoarea de interferență corespunzătoare unei întîrzieri și mai mari, de exemplu, de 3 300 mμ, este albul de ordin superior, cu aspect sidefiu, care se compune din o serie de culori, ca: roșu, portocaliu, verde, indigo, violetul-extrem, în locul altor culori stinse, ca: roșu-portocaliu (5λ), galben (6λ), cenușiu (7λ), violet (8λ).

Determinări practice

Cunoașterea fenomenelor de polarizație cromatică constituie baza tuturor determinărilor practice ce pot fi făcute cu microscopul polarizant, între nicolii încrucișați. În cele ce urmează se va arăta care sînt determinările ce se pot face în lumina paralelă.

Determinarea izotropiei sau anizotropiei cristalelor. Secțiunile subțiri ale cristalelor anizotrope (cu excepția secțiunilor perpendiculare pe o axă optică) se sting și se luminează alternativ de patru ori în timpul unei rotiri de 360° între nicolii încrucișați, în lumina albă, pe cînd secțiunile cristalelor izotrope rămîn stinse tot timpul.

Determinarea poziției direcțiilor de vibrație. Poziţiile direcţiilor de vibraţie ale razelor refractate într-o secţiune de cristal anizotrop se pot determina cu uşurinţă, rotind secţiunea pe masa microscopului, între nicolii încrucişaţi, pînă se obţine extincţie. În acest moment, după cum se ştie, cele două direcţii de vibraţie ale secţiunii sînt paralele cu direcţiile de vibraţie ale nicolilor indicate de firele reticulare din ocular. Firul $N—S$ corespunde de obicei cu direcţia polarizorului, iar firul $E—V$ cu aceea a analizorului.

Se fixează masa microscopului în momentul extincţiei, se scoate analizorul şi se desenează conturul cristalului; trăgînd pe desen urma celor două fire reticulare, se obţine poziţia direcţiilor de vibraţie, care coincid cu axele secţiunii eliptice corespunzătoare din indicatrice.

Unghiul de extincţie. Dacă secţiunea prezintă direcţii cristalografice cunoscute, — contur geometric, direcţia de alungire a cristalului, muchii şi clivaje importante, care, de obicei, sînt paralele sau simetrice faţă de elementele de simetrie ale cristalului — se vor raporta poziţiile de extincţie la aceste direcţii. Pentru aceasta, se scoate analizorul şi se aduce o astfel de direcţie cristalografică în poziţie riguros paralelă cu firul reticular $N—S$. Se fixează această poziţie, citind pe marginea mesei microscopului, cu ajutorul vernierului, diviziunea corespunzătoare. Se introduce analizorul şi se roteşte secţiunea pînă ajunge în poziţia de extincţie, care se fixează printr-o nouă citire. Diferenţa între cele două citiri va da unghiul de extincţie al cristalului în secţiunea dată. Această operaţie va trebui repetată de cîteva ori pentru a obţine poziţia de extincţie completă. Se face apoi media unghiurilor citite. Măsurătoarea poate fi exactă pînă la 1/2°.

Se deosebesc trei feluri de extincţie: dreaptă, simetrică şi înclinată (asimetrică).

La cristalele sistemelor pătratic, hexagonal şi romboedric (fig. 278, *a* şi *b*) extincţia este totdeauna dreaptă (0°) în secţiunile paralele cu axa principală de simetrie, direcţiile de vibraţie fiind paralele şi perpendiculare în raport cu muchiile şi clivajele prismatice, deci cu axa optică. Secţiunile paralele cu o faţă de piramidă sau de romboedru au extincţia simetrică, una din direcţiile de vibraţie bisectînd unghiul polar al acestor feţe sau al clivajelor respective. Secţiunea bazală, perpendiculară pe axa optică, este totdeauna stinsă; după conturul ei se poate conchide asupra sistemului cristalografic.

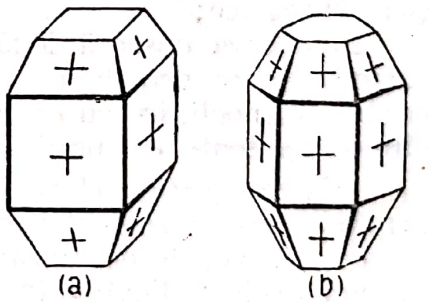


Fig. 278. Poziţia direcţiilor de vibraţie în cristalele uniaxe:
a — în cristalele pătratice; *b* — în cristalele hexagonale.

În sistemul rombic, secţiunile din zonele prismatice au extincţii drepte, paralele cu muchiile prismei. Celelalte secţiuni pot avea extincţii drepte şi simetrice.

În sistemul monoclinic (fig. 279), extincţiile sînt drepte şi simetrice pe feţele zonei paralele cu axa de simetrie. Secţiunile din zona prismatică (100)/(010) au însă extincţii înclinate, variind de la 0°, în pinacoidul (100), pînă la o valoare maximă, în pinacoidul (010).

Unghiul de extincţie din secţiunea paralelă cu (010) este caracteristic pentru mineralele monoclinice şi se măsoară în raport cu axa Z, fiind pozitiv

sau negativ după cum direcţia de vibraţie cea mai apropiată de Z se află în unghiul ascuţit sau cel obtuz al clivajelor (001) şi (100). Aşa, de exemplu, la hornblende, unghiul de extincţie pe faţa (010) variază între — 12 şi —20° (fig. 280), iar la augite între —45 şi —55°.

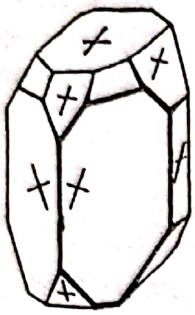


Fig. 279. Poziţia direcţiilor de vibraţie în cristalele monoclinice.

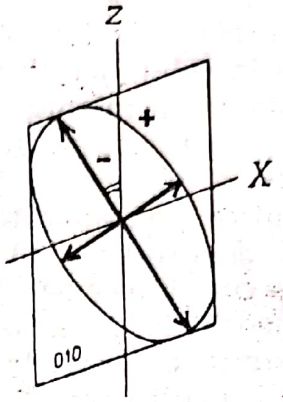


Fig. 280. Unghiul de extincţie pe faţa (010) la hornblendă.

În sistemul triclinic, lipsind axele şi planele de simetrie, extincţiile sînt toate asimetrice.

Din studiul extincţiilor ne putem da seama de felul indicatricei şi poziţia ei, precum şi de sistemul în care cristalizează substanţa studiată. Pentru aceasta însă trebuie să fie studiate mai multe secţiuni, diferit orientate, din fiecare cristal. Astfel:

a) dacă toate secţiunile diferit orientate ale unui cristal sînt stinse, atunci cristalul face parte din sistemul cubic;

b) dacă numai o singură secţiune este stinsă, iar toate celelalte prezintă extincţii drepte (sau drepte şi simetrice), atunci cristalul este uniax. Conturul secţiunii bazale ne ajută să deosebim cristalele pătratice de cele hexagonale şi romboedrice;

c) dacă se observă două secţiuni izotrope, cristalul este biax. După felul extincţiilor se deosebesc: cristale rombice cu extincţii drepte şi simetrice, cristale monoclinice cu extincţii drepte, simetrice şi înclinate şi cristale triclinice cu toate extincţiile înclinate.

Dispersia extincţiilor. În sistemele monoclinic şi triclinic, din cauza dispersiunii axelor indicatricei, extincţia în lumina albă nu se face complet, deoarece direcţiile de vibraţie ale diferitelor radiaţii nu se suprapun, pentru că nici axele indicatricei* nu coincid pentru toate culorile.

Astfel, la cristalele monoclinice, într-o secţiune paralelă cu faţa (010), în momentul extincţiei pentru roşu, direcţiile de vibraţie ale celorlalte culori nu sînt încă în poziţie de extincţie, încît secţiunea, în loc de a fi întunecată, va fi colorată într-o culoare complementară. Rotind secţiunea, toate radiaţiile vin pe rînd la extincţie, ceea ce se manifestă printr-o succesiune de culori complementare, de nuanţă indigo, albăstrui, galben-brun şi cenuşiu. Extincţia

* Exceptînd axa din direcţia A^2 în sistemul monoclinic.

neputîndu-se face în lumina albă, se măsoară unghiul de extincție în lumina monocromatică pentru culorile extreme, roșu și violet, și se notează care extincție este mai mare. Acest fenomen se numește *dispersia extincțiilor* și se observă mai bine la clinozoizite și la augitele titanifere, la celelalte minerale fiind neglijabil.

Determinarea direcțiilor de vibrație, n'_p și n'_g. Compensatoarele și aplicațiile lor. După ce s-a fixat poziția direcțiilor de vibrație într-o secțiune de cristal, este necesar să se determine care din ele corespunde la raza cea mai rapidă (n'_p) și care la cea mai înceată (n'_g). Pentru aceasta se folosesc niște lame ajutătoare, numite compensatori, a căror întrebuințare se bazează pe următorul principiu:

Se iau două lame subțiri dintr-un mineral uniax negativ, tăiate paralel cu axa optică. După cum se știe, în cazul acesta, în direcția axei optice vibrează raza extraordinară, mai iute, căreia îi corespunde indicele de refracție mai mic ($\varepsilon = n_p$), iar în direcția perpendiculară pe axă vibrează raza ordinară, mai înceată, cu indicele mai mare ($\omega = n_g$).

Așezînd una din lame între nicolii încrucișați, cu direcțiile de vibrație la 45° de firele reticulare, în poziția iluminării maxime, se va observa o culoare de interferență corespunzătoare diferenței de drum a celor două raze. Se suprapune peste această lamă și cealaltă lamă de cristal, în așa fel ca direcțiile de vibrație din cele două lame să coincidă. Sînt două poziții posibile, după cum direcțiile de vibrație de același fel sînt paralele (n_p peste n_p), sau încrucișate (n_p peste n_g).

a) În cazul cînd cele două lame sînt în poziție paralelă (fig. 281, *a*), atunci razele ce ies din prima lamă vor găsi în a doua lamă aceleași condiții de propagare, adică raza cu viteza mai mare din prima lamă va continua și în cealaltă lamă să fie raza mai iute, iar raza mai înceată își va păstra și ea viteza. În condițiile acestea, diferența de drum dintre cele două raze va crește, iar culoarea de interferență se va ridica în scara cromatică (*adunare*).

b) Dacă însă lamele cristaline sînt în poziție încrucișată (fig. 281,*b*), atunci raza mai rapidă din prima lamă își va micșora viteza în a doua lamă, iar raza mai înceată își va mări viteza. În felul acesta, diferența de drum cu care au ieșit razele refractate din prima lamă va descrește treptat în cealaltă lamă, iar culoarea de interferență va coborî în scara cromatică (*scădere*).

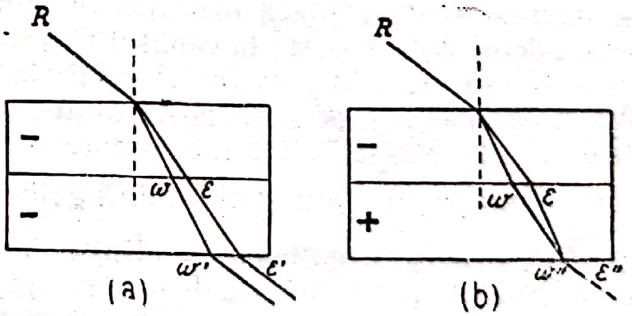


Fig. 281. Principiul compensatoarelor. Lame anizotrope suprapuse:
a — în poziție paralelă; *b* — în poziție încrucișată.

Dacă cele două lame cristaline au aceeași grosime, atunci diferența de drum se va anula, culorile de interferență se compensează, încît lamele vor apărea întunecate ca și o lamă izotropă.

Rezultă, așadar, că se pot determina cu ușurință direcțiile de vibrație n'_g și n'_p ale unei secțiuni subțiri de mineral anizotrop dacă avem o lamă

cristalină de orientare cunoscută. Se aduce secțiunea subțire de studiat în poziție diagonală și se introduce lama ajutătoare. Dacă culoarea de interferență a cristalului crește, atunci direcția de vibrație n_p a lamei coincide cu direcția n'_p a cristalului (fig. 282, *a*). Dacă culoarea scade, atunci direcția n_p a lamei ajutătoare este paralelă cu direcția n'_g a cristalului (fig. 282, *b*).

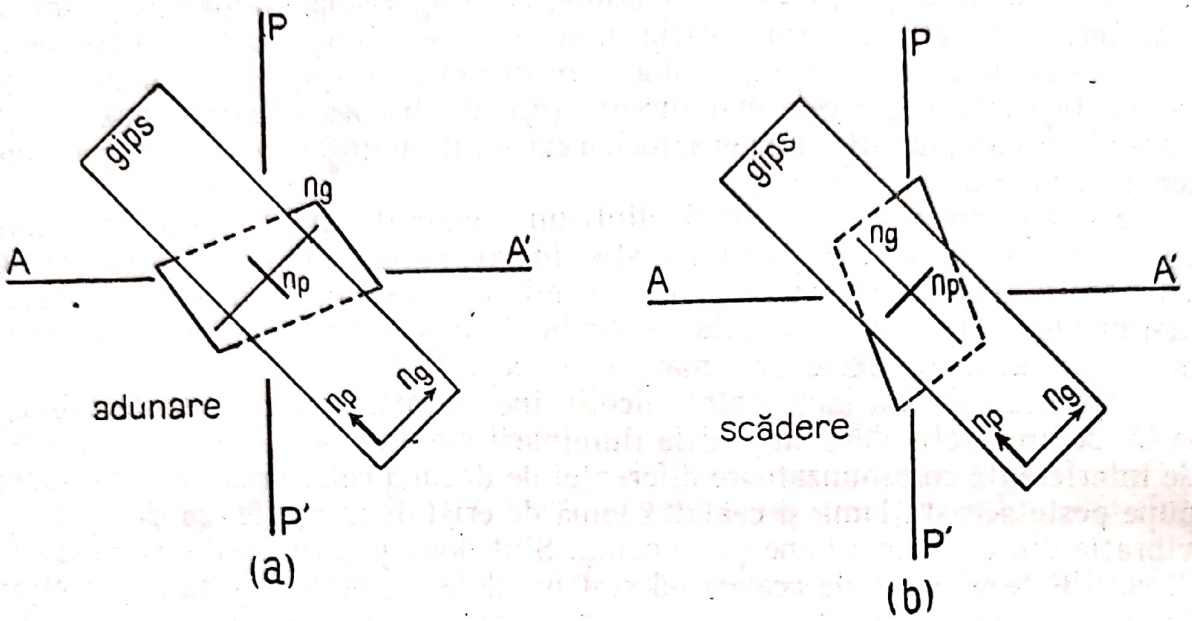


Fig. 282. Determinarea caracterului razelor refractate într-o lamă de cristal anizotropă cu ajutorul lamei ajutătoare de gips:
a — poziție paralelă; *b* — poziție încrucișată.

Astfel de lame ajutătoare, numite *compensatoare*, se construiesc din mică, gips și cuarț și fac parte din accesoriile tuturor microscoapelor moderne. Ele se montează într-o placă metalică sau între plăci de sticlă și se introduc în deschiderea ce se găsește la capătul de jos al tubului microscopului, între analizor și obiectiv, în poziția NV—SE, la 45° de firele reticulare.

Compensatorul de gips constă dintr-o lamă subțire de gips a cărei grosime este astfel calculată, încît introduce o diferență de drum de 575 mμ, care corespunde la un λ întreg al luminii galbene și la $\frac{3}{2}$ λ al luminii violete. Între nicolii încrucișați, galbenul se stinge și violetul se întărește, dînd o culoare violetă de ordinul I, numită de mineralogii francezi și *teinte sensible*, din cauză că se schimbă cu ușurință, — chiar dacă întîrzierea ce se adaugă sau se scade este foarte mică, — trecînd la albastru, în poziție paralelă, sau la galben, în poziție încrucișată.

Orientarea lamei de gips este cu direcția de vibrație n_p în lungul lamei. În locul gipsului se poate întrebuința și o lamă subțire de cuarț, cu același efect. Aceste compensatoare cu „tentă (culoare) sensibilă" sînt foarte utile pentru studiul mineralelor ce prezintă culori de interferență scăzute.

Compensatorul de mică este construit dintr-o foiță de clivaj de mică albă așa de subțire, încît produce o diferență de drum egală cu $\frac{1}{4}$ λ al luminii gal-

bene, adică cca. 150 mμ, și prezintă între nicolii încrucișați o culoare de interferență albastră-cenușie de ordinul I. Orientarea lamei de mică este cu hemiaxa n'_p în lungul lamei, ceea ce se poate controla cu ajutorul unei lame de gips.

Suprapunînd peste o secțiune subțire de cristal o lamă de mică, culoarea de interferență a cristalului va crește sau va scade cu 1/4 λ, după cum orientarea secțiunii de cristal este paralelă sau încrucișată față de aceea a lamei de mică.

Compensatorul de mică se utilizează cu succes în studiul mineralelor cu culori de interferență mai ridicate în scara cromatică a lui Newton, deoarece, introducînd o întîrziere numai de 1/4λ, se pot mai ușor observa schimbările de culoare ale mineralului, decît cu lama de gips, care produce o schimbare de λ întreg.

Pana de cuarț se confecționează paralel cu axa optică a unui cristal de cuarț în așa fel, încît în lungul penei vibrează raza ordinară cu indicele n_p iar în latul penei, raza extraordinară cu indicele n_g.

Dacă pana de cuarț și secțiunea de cristal sînt în poziție paralelă, atunci, introducînd treptat pana de cuarț, culoarea de interferență a cristalului se va ridica în scara lui Newton pînă la al 4-lea ordin (adunare). Dacă însă cele două lame sînt în poziție încrucișată, atunci, prin introducerea penei de cuarț, culoarea de interferență a cristalului scade treptat pînă la negru (compensație), și pe urmă culoarea crește treptat în sens contrar.

Pana de cuarț introduce diferențe de drum pînă la 7—9 λ.

Aplicațiile compensatoarelor. Determinînd, cu ajutorul compensatoarelor, direcțiile n_g și n_p ale unei secțiuni de cristal, se va putea recunoaște semnul optic al cristalelor uniaxe, în secțiuni paralele cu axa optică, precum și semnul alungirii la cristalele care au o zonă foarte puternic dezvoltată. Alungirea este pozitivă cînd direcția de vibrație n_g este paralelă cu lungimea zonei principale și este negativă cînd direcția n_p este paralelă cu această zonă.

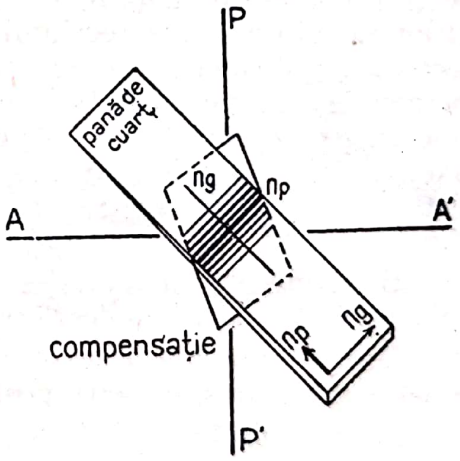


Fig. 283. Pana de cuarț în poziția de compensație în raport cu o lamă de cristal anizotropă.

Compensatoarele mai servesc la *determinarea ordinului culorii de interferență*, a cărui cunoaștere este necesară la măsurarea birefringenței cristalelor. În acest scop se întrebuințează o pană de cuarț. Se determină întîi direcțiile celor două hemiaxe, n'_g și n'_p, ale secțiunii de cristal, se aduce apoi secțiunea în poziție încrucișată față de compensatorul de cuarț și se mișcă pana de cuarț pînă se produce compensație. În acest moment, întîrzierile cristalului și penei de cuarț sînt egale și de sens contrar, iar în microscop apare o bandă neagră (fig. 283). Se scoate secțiunea subțire de mineral. Pana de cuarț va prezenta exact culoarea de interferență a mineralului. Se trage pana de cuarț înapoi. Ordinul culorii de interferență este dat de numărul de benzi violete care apar în acest interval, plus unu. Dacă, de exemplu, s-au repetat două culori violete, înseamnă că culoarea de interferență observată face parte din ordinul III, adică dincolo de-al doilea violet.

Observaţie. Orientarea compensatoarelor dată mai sus se referă la cele confecţionate pentru microscoapele moderne, la care lamele ajutătoare se introduc într-o deschizătură în tubul microscopului ce face 45° cu direcţiile nicolilor (fig. 284, *a*).

Pentru unele microscoape de fabricaţie veche, care au deschizătura paralelă cu unul din nicoli, direcţiile de vibraţie ale lamelor sînt la 45° de laturile compensatoarelor (fig. 284, *v*).

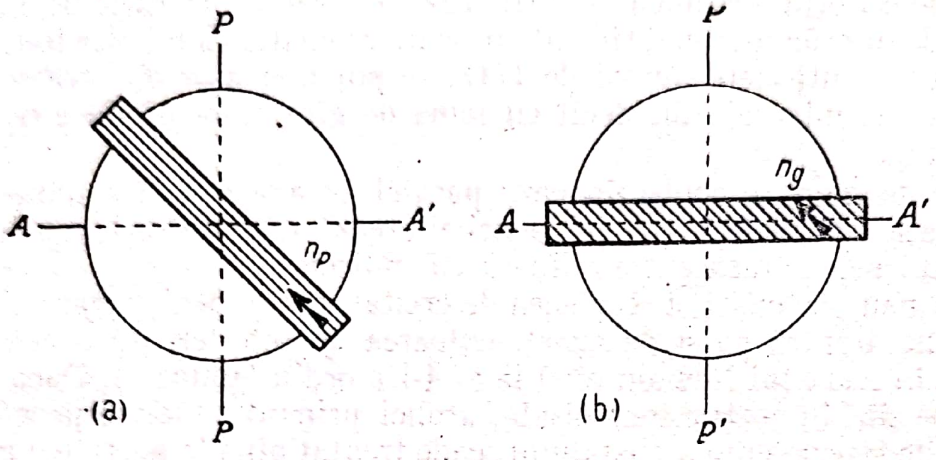


Fig. 284. Orientarea compensatoarelor în funcţie de direcţia deschizăturii din tubul microscopului în care se introduc compensatoarele: *a* — la 45°; *b* — paralelă cu nicolul analizor.

Măsurarea birefringenţei cristalelor. Studiul culorilor de interferenţă a arătat că ele se datoresc întîrzierii sau diferenţei de drum a razelor refractate ce se propagă într-o secţiune de cristal şi variază în mod direct cu grosimea secţiunii şi cu diferenţa $n'_g - n'_p$ a indicilor de refracţie corespunzători direcţiilor de vibraţie ale secţiunii. Diferenţa $n'_g - n'_p$ se numeşte *birefringenţa secţiunii*. Valoarea ei variază cu orientarea secţiunii, de la zero, în secţiunea perpendiculară pe axa optică, pînă la un maximum, $n_g - n_p$, în secţiunile paralele cu axa optică la cristalele uniaxe, sau în secţiunea paralelă cu planul axelor optice, la cele biaxe. De aceea secţiunea $n_g - n_p$ se numeşte secţiunea de *birefringenţă maximă*; ea prezintă culoarea de interferenţă cea mai ridicată din cristal.

Birefringenţa maximă este o constantă caracteristică pentru fiecare mineral în parte şi este deci important de a o măsura.

Din formula $R = e\,(n_g - n_p)$, reiese că pentru a afla birefringenţa maximă a unui mineral sînt două posibilităţi:

a) se determină indicii de refracţie n_g şi n_p şi se face diferenţa lor;

b) se determină într-o secţiune de birefringenţă maximă diferenţa de drum, respectiv culoarea de interferenţă corespunzătoare şi se împarte cu grosimea *e* a secţiunii, care trebuie şi ea măsurată.

Metodele care permit măsurarea birefringenţei cu ajutorul culorilor de interferenţă se bazează fie pe compararea culorilor de interferenţă ale mineralului cu culori de interferenţă cunoscute, fie pe compensarea lor cu ajutorul unor lame gradate, care introduc o întîrziere egală şi de sens contrar celei produsă de secţiunea de mineral.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda prin compensare. Principiul metodei este de a compensa culoarea de interferență a mineralului de studiat cu ajutorul unor compensatoare special construite, care permit să se deducă, în momentul compensării, cu ajutorul unei gradații a aparatului, valoarea întîrzierii introdusă de lama de mineral.

Un astfel de compensator este pana de cuarț, cu ajutorul căreia poate fi compensată culoarea de interferență a mineralului. Dacă pana ar fi gradată, ea ar putea da întîrzierea corespunzătoare. S-au construit compensatoare de precizie de către Babinet, Feodorov, Nichitin, Stanciu, Berek etc.

Pentru determinarea culorii de interferență este mult utilizat *compensatorul lui Berek* (fig 285). Acesta constă dintr-o lamă de calcit tăiată perpendicular pe axa optică și montată într-o piesă metalică, ce se poate introduce în deschizătura tubului microscopului deasupra obiectivului, în poziție de 45° față de direcțiile nicolilor. Lama de calcit poate fi rotită în jurul unei axe orizontale ($\omega = n_g$), iar înclinarea axei optice ($\varepsilon = n_p$) față de axa tubului microscopului se poate citi pe un tambur gradat de la 0 la 60°, cu exactitate de 0,1°. Cînd axa optică a lamei coincide cu axa microscopului și deci diferența de drum este zero, se vede în cîmpul microscopului o cruce neagră (fig. 286, *a*). În această poziție tamburul este marcat cu 30°. Înclinînd lama, diferența de drum crește. Grosimea lamei este astfel calculată, încît pot fi observate, prin rotire, patru ordine de culori.

Secțiunea subțire de cristal care trebuie studiată se aduce în poziția diagonală, așa încît direcțiile de vibrație ale cristalului să se suprapună respectiv cu direcția n_g a calcitului, paralelă cu axa de rotație, și cu n'_p al lamei de calcit, cînd este înclinată.

Secțiunea de mineral introducînd o anumită diferență de drum, crucea neagră a compensatorului se dislocă și apare o anumită culoare de interferență.

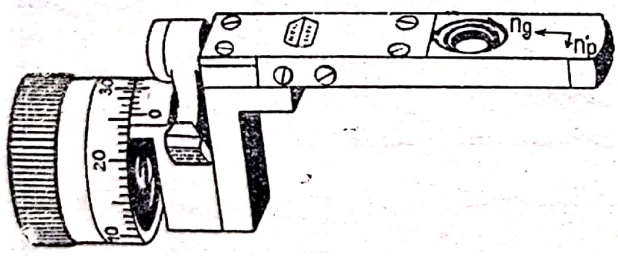


Fig. 285. Compensatorul lui Berek.

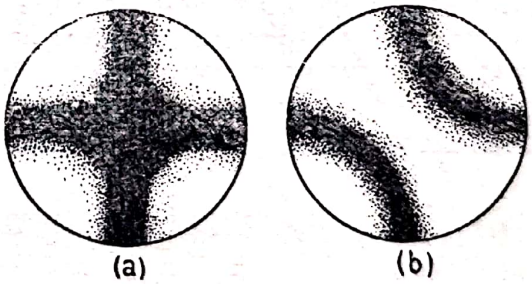


Fig. 286. Reacția lamei de calcit a compensatorului lui Berek:
a — în poziție normală, cruce neagră; *b* — dislocarea crucii negre prin introducerea unei lame sau lentile slab anizotrope.

Se înclină lama de calcit, căutînd să se obțină compensație. Dacă aceasta nu se obține, atunci mineralul și lama de calcit sînt în poziție paralelă. Va trebui deci să fie rotit mineralul cu 90°, pînă ce vine în poziție încrucișată. Se înclină din nou lama de calcit, deoparte și de alta, pînă se obține compensație; se notează gradațiile și se face semidiferența celor două citiri. Cu ajutorul unei

tabele anexate la compensator, se obține printr-o operație simplă diferența de drum în milimicroni a secțiunii de mineral.

Compensatorul lui Berek este foarte sensibil mai ales la diferențele de drum mici și mijlocii. El servește și la verificarea opticii lentilelor microscopului, deoarece la cea mai mică anizotropie a lentilelor, crucea neagră se desface în două hiperbole (fig. 286, *b*).

Metoda prin comparație. Mult mai simplă și mai practică pentru studiile curente ce se fac la microscop este compararea culorii de interferență cu culorile unei „tabele de birefringențe" construită de petrografii francezi A. Michel-Lévy și A. Lacroix (fig. 287). Tabela este astfel construită încît dacă se cunoaște culoarea de interferență și grosimea secțiunii, se obține imediat birefringența maximă a mineralului și chiar numele mineralului corespunzător. Deși acest

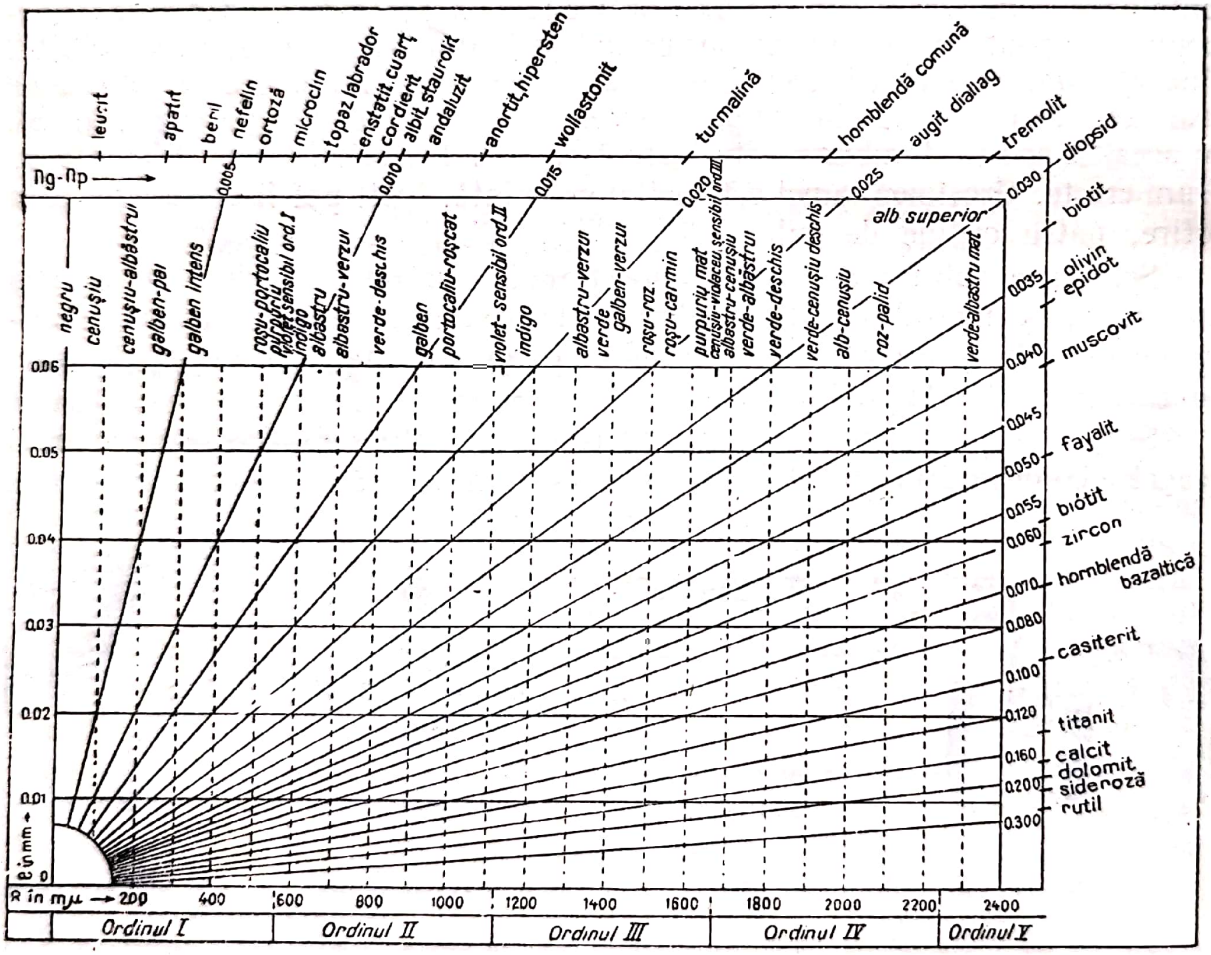


Fig. 287. Tabela de birefringențe a lui A. Michel-Lévy.

fel de determinări se fac cu o anumită aproximație, totuși, după oarecare practică, ele duc mult mai repede la scopul urmărit.

Tabela lui Michel-Lévy este reprezentarea grafică a ecuației $R = e\,(n_g - n_p)$. Într-un sistem de axe de coordonate rectangulare, pe a cărui axă a absciselor se înseamnă valorile lui R în milimicroni, iar pe axa ordonatelor, valorile lui e

în milimetri, ecuația de mai sus reprezintă o dreaptă ce trece prin origine și al cărei coeficient unghiular este (fig. 288):

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{e}{R} = \frac{1}{n_g - n_p}.$$

Dînd diverse valori lui R și e, se vor obține dreptele sau razele corespunzătoare din tablou. Peste această diagramă, Michel-Lévy a suprapus scara cromatică a lui Newton. La fiecare întîrziere R de pe abscisă corespunde o bandă verticală cu culoarea de interferență respectivă.

Tabela lui Michel-Lévy este întocmită pentru primele cinci ordine de culori de interferență (0—2 400 mμ), grosimea lamei variind de la 0 la 0,06 mm și redă birefringența maximă a tuturor mineralelor importante, de la valoarea 0 la 0,3.

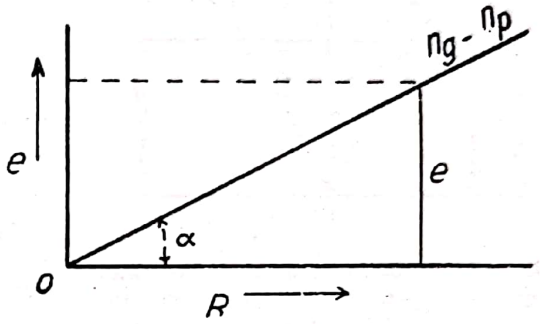


Fig. 288. Principiul construcției diagramei lui Michel-Lévy prin reprezentarea grafică a ecuației $\operatorname{tg} \alpha = \frac{e}{R} = \frac{1}{n_g - n_p}$.

Cu ajutorul acestei tabele, cunoscînd două din datele ecuației $R = e(n_g - n_p)$, se poate afla imediat și a treia.

De exemplu, să se determine birefringența maximă a unui mineral, cunoscînd culoarea de interferență a secțiunii respective și grosimea acestei secțiuni.

Fie 0,03 mm grosimea secțiunii, iar culoarea de interferență un verde puțin albăstrui de ordinul II, determinat cu ajutorul penei de cuarț.

În tabela lui Michel-Lévy, între culorile de ordinul II, nuanța cea mai apropiată de culoarea de interferență a mineralului în studiu corespunde liniei verticale din dreptul $R = 750$ mμ. Se caută intersecția acestei linii verticale cu linia orizontală corespunzătoare grosimii de 0,03 mm a secțiunii studiate. În apropierea acestei intersecții trece o rază la capătul căreia este notată birefringența maximă 0,025, iar în dreptul ei, mineralul corespunzător, augit sau diallag.

Se înțelege că trebuie verificată determinarea mineralului și cu alte date optice.

Determinarea grosimii unei lame cristaline. Pentru determinarea birefringenței unei lame anizotrope este necesar să se cunoască grosimea acesteia. Dacă lama este groasă, se poate întrebuința un sferometru. În cazul secțiunilor subțiri, măsurarea grosimii se face cu ajutorul microscopului. Se aplică în mod curent două metode.

Una din ele — metoda lui de Chaulnes — constă în a pune la punct, succesiv, cîte un fir de praf pe cele două fețe ale secțiunii și a măsura, cu ajutorul șurubului micrometric al tubului microscopului, distanța aparentă e' dintre ele. Distanța reală e se obține înmulțind distanța aparentă cu indicele de refracție al mineralului. Într-adevăr, din figura 289 rezultă că $\frac{e}{e'} = \frac{\operatorname{tg} i}{\operatorname{tg} r}$:

Ţinînd seama de incidenţa aproape verticală cu unghiul i foarte mic şi de faptul că, în cazul unghiurilor mici, raportul tangentelor este aproape egal cu acela al sinusurilor, se poate scrie: $\frac{e}{e'} = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{n}{\mu}$, deci $e = e' \frac{n}{\mu}$. Această metodă presupune cunoaşterea, cel puţin aproximativă, a indicelui de refracţie al mineralului (n), indicele de refracţie al mediului de imersiune (μ) fiind de asemenea cunoscut.

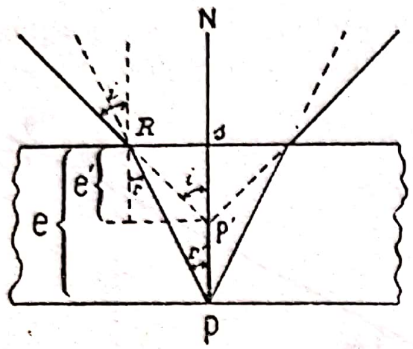


Fig. 289. Determinarea grosimii unei lame cristaline prin metoda lui Chaulnes.

O altă metodă, mai practică, se bazează pe culorile de interferenţă.

Dacă mineralul a cărui birefringenţă maximă urmează să fie determinată este un component al unei roci, atunci în secţiunea subţire a rocii se vor găsi şi alte minerale, dintre care unele sînt bine cunoscute, cum este, de exemplu, cuarţul. Se caută între toate grăunţele de cuarţ din secţiune pe acela care reprezintă culoarea de interferenţă cea mai ridicată, corespunzătoare secţiunii de birefringenţă maximă. Fie această culoare galbenul-pai de ordinul I (R = cca. 300 mμ). Coborînd pe raza de birefringenţă maximă a cuarţului, bine cunoscută (0,009), pînă la intersecţia ei cu verticala de 300 mμ şi urmînd linia orizontală ce trece prin această intersecţie, se obţine grosimea secţiunii de cuarţ (cca. 0,03 mm) şi deci şi a mineralului cuprins în preparatul cercetat.

Dacă însă nu se găseşte o secţiune orientată a unui mineral cunoscut, sau dacă mineralul nostru este izolat, atunci, o dată cu confecţionarea secţiunii subţiri din mineralul necunoscut, se poate lipi în preparat şi un mineral bine cunoscut şi bine orientat, care se va şlefui o dată cu mineralul de studiat. Din culoarea de interferenţă a mineralului cunoscut se va putea apoi afla, cu ajutorul tabelei lui Michel-Lévy, grosimea secţiunii.

Această metodă este întrebuinţată pentru a da secţiunilor subţiri de roci pentru studiul microscopic curent grosimea de 0,02—0,03 mm, care este grosimea obişnuită cu care se lucrează. Preparatorii de secţiuni subţiri şlefuiesc atîta timp secţiunea pînă ce mineralele cu birefringenţă mică, cum sînt cuarţul şi feldspaţii, care sînt şi mai uşor de recunoscut, nu mai dau între nicolii încrucişaţi decît culori de interferenţă cenuşii, foarte joase în scara cromatică.

d. Studiul cristalelor între nicolii încrucişaţi în lumina convergentă

Studiul în lumina convergentă procură date noi şi foarte importante pentru caracterizarea optică a unui mineral. Cu ajutorul luminii convergente se poate distinge o secţiune de mineral cubic de una circulară de mineral uniax sau biax, de asemenea se pot deosebi în mod precis mineralele uniaxe de cele biaxe, se poate determina semnul optic şi, în general, se poate cunoaşte exact orientarea unei secţiuni de mineral faţă de indicatricea respectivă.

Scanned with OKEN Scanner

Lumina convergentă se obține introducînd condensorul în drumul razelor ce vin din polarizor. Fasciculul de raze polarizate paralele este transformat într-un fascicul conic cu vîrful în focarul sistemului, astfel calculat, încît să cadă chiar în secțiunea subțire de pe masa microscopului. În felul acesta se poate explora cristalul nu numai într-o singură direcție, paralelă cu axa microscopului, ci într-o serie de direcții înclinate, diferite între ele.

Fasciculul conic de raze este constituit de fapt din nenumărate fîșii de raze paralele, care străbat lama de cristal în toate direcțiile permise de apertura sistemului convergent întrebuințat. După ce au fost dublu refractate în cristal, razele de lumină sînt culese de un al doilea sistem de lentile convergente — obiectivul — care concentrează razele paralele ale fiecărei fîșii în cîte un punct al planului focal posterior al obiectivului (fig. 290), constituind în total o imagine numită *figura de interferență*. Această figură nu poate fi văzută decît după introducerea analizorului, care condiționează interferențele.

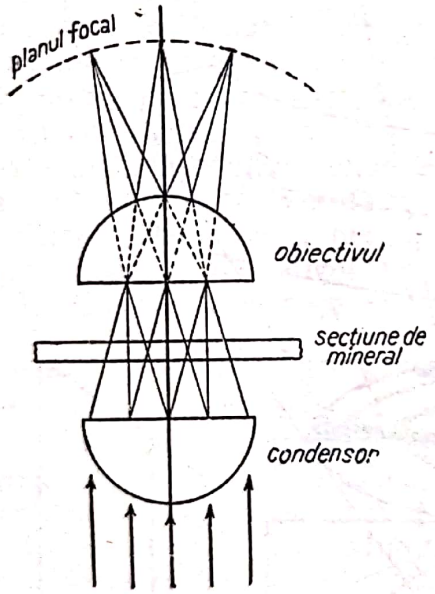


Fig. 290. Mersul razelor polarizate în lumina convergentă.

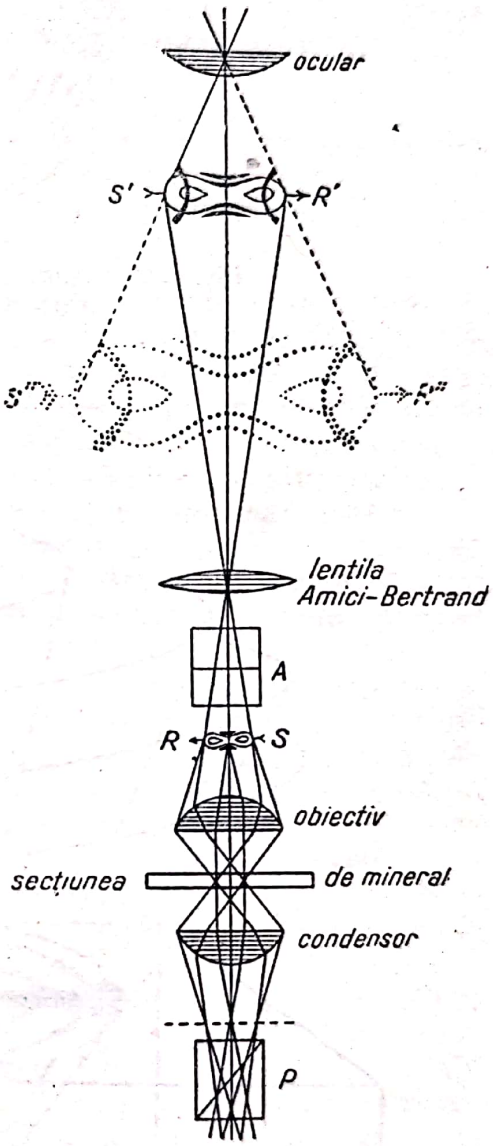


Fig. 291. Observarea imaginii de interferență în conoscop.

Metode de observație. Figura de interferență se poate observa scoțînd ocularul și privind în tubul microscopului imaginea ce se formează în planul focal superior al obiectivului. Imaginea aceasta este mică, foarte clară și are aceeași poziție ca și cristalul. Se poate mări imaginea de mai sus, dacă se introduce, deasupra analizorului, lentila Amici-Bertrand. Aceasta, împreună cu ocularul, joacă rolul unui microscop slab, prin care figura de interferență se vede mărită și răsturnată, avînd aceeași poziție ca imaginea cristalului în

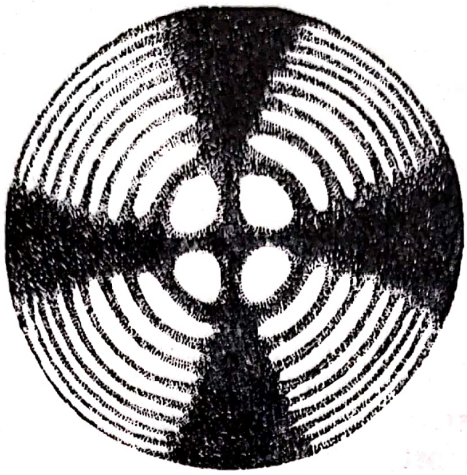


Fig. 292. Figura de interferență uniaxă într-o secțiune perpendiculară pe axa optică.

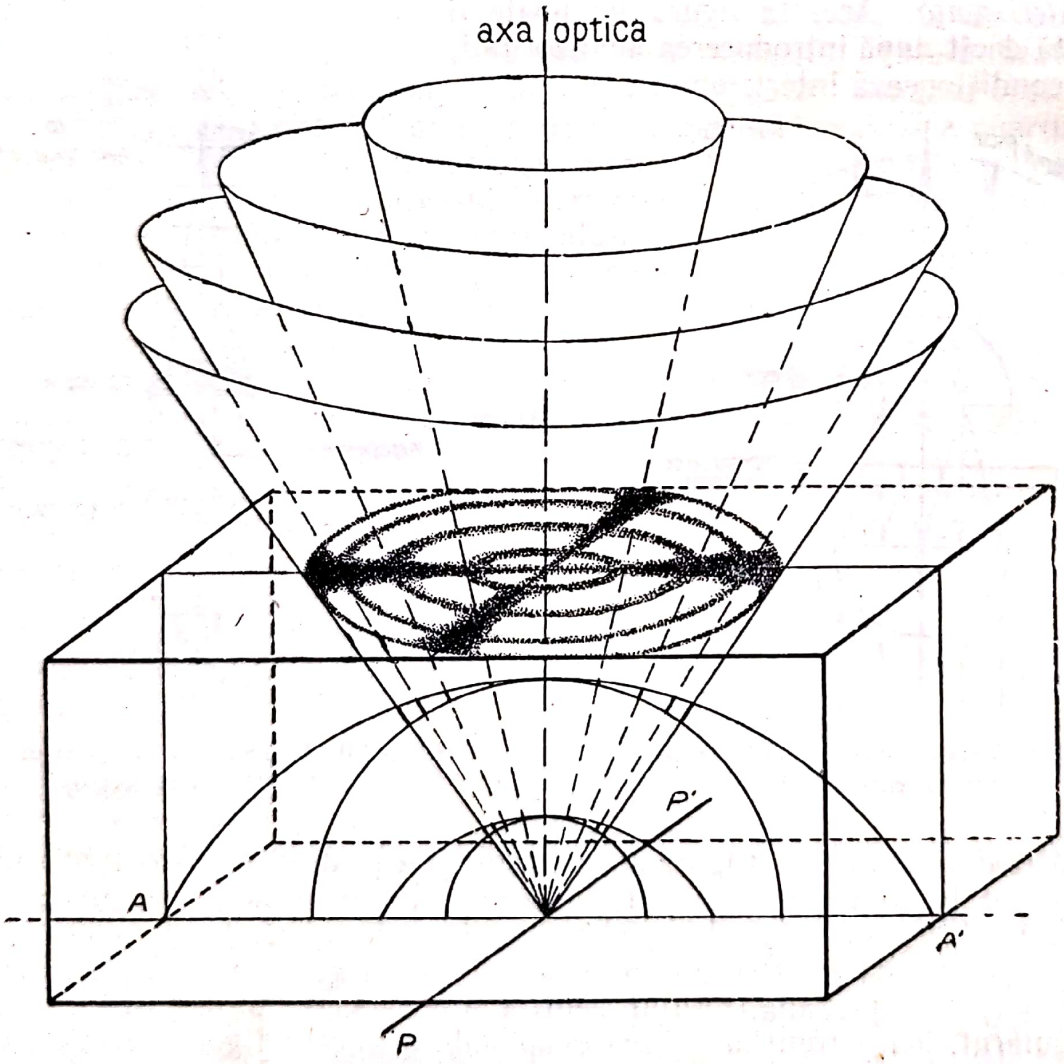


Fig. 293. Explicarea formării figurii de interferență în cristalele uniaxe.

Scanned with OKEN Scanner

microscop (fig. 291). Figura de interferență apare cu atît mai mică — dar în schimb cuprinde un fascicul de raze cu atît mai convergent, redînd fenomenele de interferență ale unor direcții cu atît mai înclinate din cristal — cu cît obiectivul întrebuințat este mai puternic. Pentru observarea figurii de interferență se întrebuințează obiective cu o deschidere pînă la 120°.

În cele ce urmează, vor fi explicate, pe rînd, figurile de interferență pe care le dau secțiunile divers orientate în cristalele uniaxe și biaxe.*

Figura de interferență a cristalelor uniaxe

La cristalele uniaxe sînt de considerat secțiunea perpendiculară pe axa optică, secțiunile oblice și cele paralele cu axa optică.

Secțiunea perpendiculară pe axa optică. Privind în conoscop o secțiune perpendiculară pe axa optică, se observă o figură de interferență formată din o cruce neagră, cu brațele paralele cu direcțiile de vibrație ale nicolilor, și din inele concentrice, alternativ întunecate și luminate, în lumină monocromatică, sau divers colorate, în lumină albă (fig. 292). Rotind masa microscopului, și cu ea secțiunea, figura de interferență rămîne neschimbată.

Pentru explicarea acestei figuri de interferență, trebuie reamintit că, în conoscop, razele polarizate străbat lama de cristal sub forma de fascicule conice de diferite deschideri și trebuie avută în vedere diferența de drum a celor două raze refractate ce se propagă în diferitele direcții din cristal, precum și de direcțiile de vibrație ale acestor raze.

În acest scop, se va lua în considerare o secțiune axială și una transversală prin fasciculul convergent de raze ce străbate cristalul, cu referință și la dubla suprafață de undă corespunzătoare, așa cum sînt redate în figura 293.

Raza centrală, ce se propagă în direcția axei optice, nefiind dublu refractată, va fi stinsă în analizor. Ei îi corespunde în centrul figurii un punct negru.

În direcțiile înclinate pe axa optică, se propagă cîte două raze refractate, care ies din cristal cu o anumită diferență de drum. Considerînd variația diferenței de drum într-o secțiune axială, adică într-o secțiune principală, se observă că pe măsură ce înclinarea razelor crește și întîrzierea lor este mai mare, din cauza creșterii birefringenței în direcții din ce în ce mai oblice pe axă și din cauza drumului din ce în ce mai lung pe care-l străbat razele în cristal (v. secțiunea principală a dublei suprafețe de undă, în fig. 293).

Într-o direcție radială a figurii de interferență, diferența de drum crește încontinuu, de la centrul figurii spre margine, ceea ce se traduce, în lumină monocromatică, printr-o alternanță de lumină și extincție, după cum întîrzierea respectivă este un număr impar sau un număr par de $\lambda/2$, iar în lumină albă — intervenind fenomene de polarizație cromatică — prin culori de interferență din ce în ce mai ridicate în ordin.

Dată fiind simetria conică a fasciculului convergent de raze, toate punctele figuriide interferență corespunzătoare la anumite diferențe de drum sînt situate pe cercuri concentrice — cercuri de egală diferență de drum — care în lumină

* În cristalele izotrope nu se obțin figuri de interferență, din cauză că aceste cristale nu reacționează la lumina polarizată.

monocromatică sînt alternativ luminate și întunecate, iar în lumina albă se prezintă ca o succesiune de inele colorate, numite *inele izocromatice.*

Inelele izocromatice sînt intersecțiile planului figurii de interferență cu suprafețele de egală diferență de drum — numite și „suprafețele lui Bertin" — a căror formă este aceea a unui hiperboloid de rotație (fig. 294) și care se obțin construind, în toate direcțiile spațiului, distanțele pe care trebuie să le străbată razele refractate în cristal, pentru a avea o anumită întîrziere.

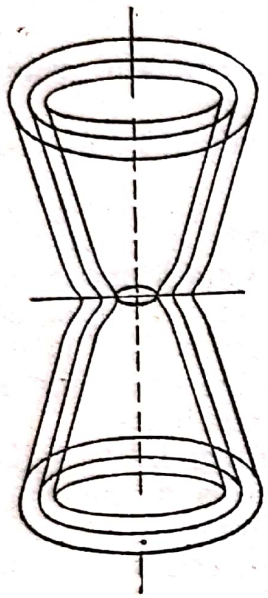


Fig. 294. Suprafețele lui Bertin de egală diferență de drum optic al razelor refractate.

Inelele, respectiv suprafețele izocromatice sînt cu atît mai dese cu cît ne depărtăm de axa optică. Desimea lor mai este funcție și de grosimea secțiunii, precum și de birefringența mineralului. Inelul izocromatic corespunzător unei anumite diferențe de drum va fi mai aproape de centru într-o secțiune mai groasă sau într-o secțiune de mineral mai birefringent decît într-o secțiune mai subțire sau într-o secțiune de mineral cu birefringența mai scăzută. Afară de aceasta, inelele izocromatice sînt cu atît mai dese cu cît apertura obiectivului cu care se lucrează este mai mare.

Pentru a explica *crucea neagră*, care taie inelele izocromatice, trebuie să se țină seama și de direcțiile de vibrație ale razelor refractate ce ies în diferitele puncte ale figurii de interferență.

Într-un anumit punct al figurii, direcția de vibrație a razei extraordinare este dată de urma secțiunii principale care trece prin punctul dat, adică de diametrul respectiv al figurii, iar direcția de vibrație a razei ordinare, fiind perpendiculară pe prima, este dată de tangenta la inelul izocromatic corespunzător. Determinînd în felul acesta, în toate punctele figurii de interferență, direcțiile de vibrație ale celor două raze, se obține diagrama din figura 295.

Această diagramă corespunde de fapt cu proiecția ortogonală pe planul ecuatorial a meridianelor și paralelelor unei sfere din cristalul de studiat, constituind în această ultimă formă skiodroma* uniaxă (fig. 296). În cazul cristalelor uniaxe, axa optică coincide cu axa polilor, iar secțiunile principale cu meridianele sferei; paralelele sînt curbele de egală diferență de drum. Într-un punct dat al sferei, direcțiile de vibrație ale celor două raze refractate sînt date de tangenta la meridianul punctului, pentru raza extraordinară, și de tangenta la paralelul corespunzător, pentru raza ordinară.

Din această skiodromă rezultă că razele de lumină care se propagă în cristal în planele paralele cu direcțiile nicolilor nu se mai descompun și ajung în analizor în condițiile unei raze ordinare, din care cauză sînt eliminate. De-a lungul celor două diametre ale figurii de interferență, paralele cu direcțiile nicolilor, vom avea deci extincție, ce se traduce în figură prin apariția a două

* σκία = umbră; δρομος = cursă, alergare.

bare întunecate, ce se întretaie în forma unei cruci. Barele întunecate sînt locul punctelor în care direcţiile de vibraţie a razelor refractate sînt paralele cu acelea ale nicolilor; ele se mai numesc de aceea şi *izogire*. Rotind secţiunea, alte diametre ale figurii vin să se suprapună succesiv peste direcţiile de filtrare ale

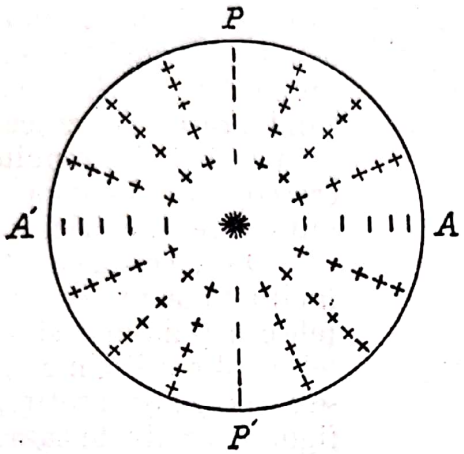


Fig. 295. Poziţia direcţiilor de vibraţie a razelor refractate în figura de interferenţă uniaxă.

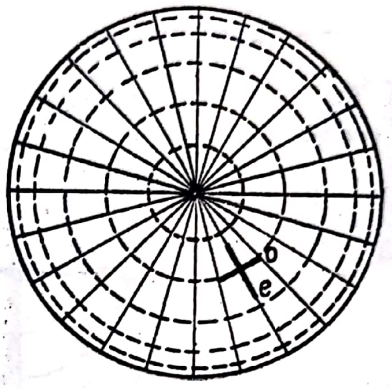


Fig. 296. Skiodroma uniaxă. Definirea direcţiilor de vibraţie într-un punct dat.

nicolilor. Toate diametrele fiind echivalente, extincţia se va menţine sub forma crucii negre, care rămîne deci pe loc, iar figura de interferenţă rămîne neschimbată.

În direcţiile oblice faţă de direcţiile de vibraţie ale nicolilor intensitatea luminoasă creşte treptat pînă în direcţia diagonală (45°), cînd amplitudinea razelor extraordinare care interferează în analizor ajunge şi ea maximă (fig. 297), apoi scade iar pînă la extincţie, în direcţia analizorului (A), respectiv polarizorului (P), ceea ce reiese de altfel şi din considerarea variaţiilor produsului $Op \cos \alpha \sin \alpha$.

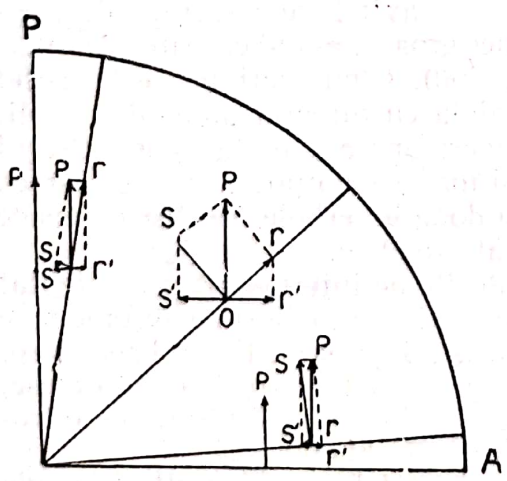


Fig. 297. Variaţia intensităţii luminoase într-un cadran al figurii de interferenţă în direcţiile radiare, oblice faţă de direcţiile de vibraţie ale nicolilor.

Secţiuni oblice pe axa optică. În cazul unei secţiuni oblice pe axa optică, raza centrală a fasciculului convergent nu se mai propagă în direcţia axei, ci un alt fascicul de raze, înclinat, va avea această direcţie. Centrul crucii negre va fi deci deplasat, iar inelele izocromatice vor fi excentrice faţă de cîmpul microscopului. Toată figura de interferenţă este astfel mişcată spre margine.

Dacă centrul crucii rămîne în cîmpul de observaţie, atunci, prin rotirea mesei microscopului, el va descrie un cerc concentric cu cîmpul de observaţie, iar

braţele crucii rămîn paralele cu direcţiile de vibraţie ale nicolilor şi se deplasează paralel cu ele însele (fig. 298).

Dacă secţiunea este mai înclinată pe axa optică*, încît centrul crucii cade afară din cîmpul de observaţie, atunci se observă numai o parte din figura de interferenţă, un cadran al cercurilor izocromatice şi un braţ de cruce care străbate cîmpul totdeauna paralel cu direcţia unuia din nicoli (fig. 299). Cînd braţul de cruce trece prin mijlocul cîmpului microscopului, imaginea obţinută este simetrică.

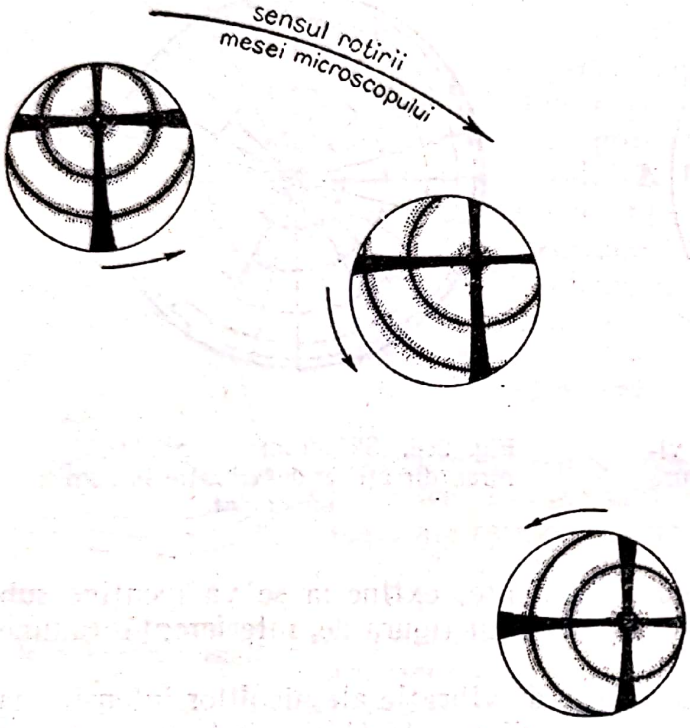


Fig. 298. Figura de interferenţă uniaxă în secţiuni puţin înclinate pe axa optică.

Dacă secţiunea este prea înclinată pe axa optică, braţele crucii nu mai sînt paralele cu direcţiile nicolilor, ci se curbează prin rotire, încît figura nu mai este caracteristică pentru un cristal uniax.

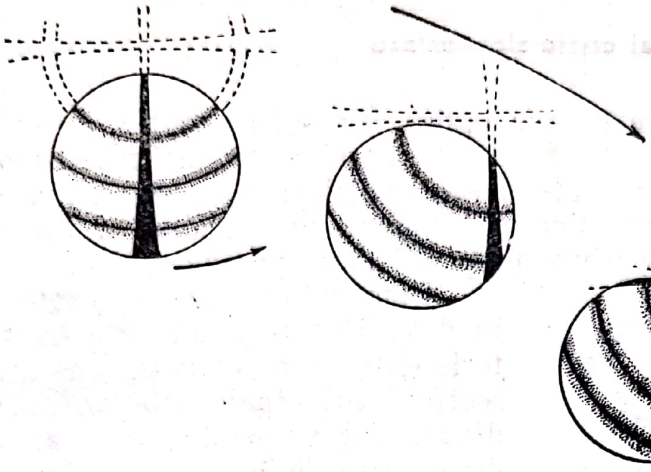
Secţiuni paralele cu axa optică. Acestea sînt secţiuni de birefringenţă maximă. Figura de interferenţă dată de o astfel de secţiune este formată din curbe izocromatice de formă hiperbolică, ce separă pe margini patru cadrane divers colorate, cadranele opuse două cîte două avînd aceleaşi culori de interferenţă, iar la centru, un cîmp în formă de cruce groasă, avînd culoarea de interferenţă a secţiunii în lumină paralelă (fig. 300). Cînd secţiunea este astfel orientată încît direcţia axei optice este paralelă cu direcţia unuia din nicoli, atunci apare o cruce neagră foarte lată ce acoperă aproape toată figura. Braţul crucii paralel cu axa optică este mai îngust şi mai pronunţat. La cea mai mică rotire a lamei de cristal, crucea se desface în două hiperbole ce dispar repede în direcţia axei optice, lăsînd cîmpul colorat simetric.

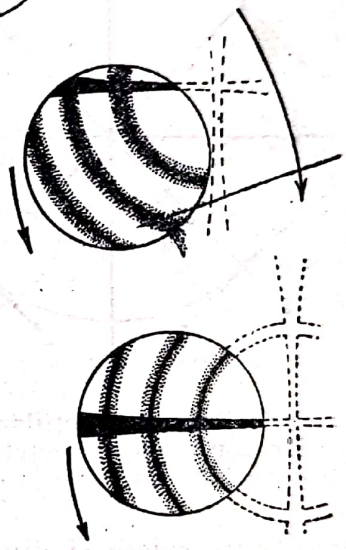
În cadranele din direcţia axei optice, culorile de interferenţă scad treptat spre margine deoarece cu cît ne depărtăm de direcţia normală şi ne apropiem de direcţia axei optice cu atît diferenţa de drum se micşorează, tinzînd spre zero.

În cadranele perpendiculare pe axa optică, culorile de interferenţă cresc, deoarece la diferenţa de drum din direcţia normală se adaugă întîrzierea introdusă de grosimea mai mare a cristalului în direcţii oblice.

Explicaţiile de mai sus se aplică atît la cristalele pozitive cît şi la cele negative, cum de altfel reiese şi din considerarea figurii 301.

* Şi anume, dacă $\omega \sin \alpha > A$, ω fiind indicele de refracţie corespunzător razei ordinare, α înclinarea secţiunii faţă de axa optică şi A apertura obiectivului.





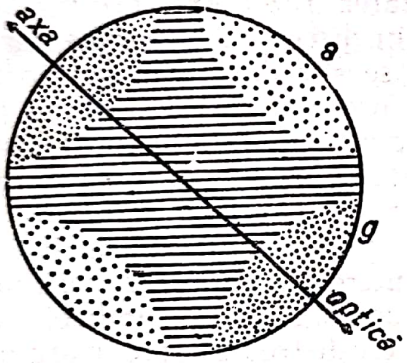
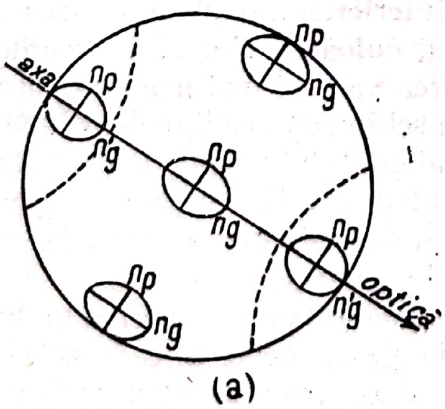


Fig. 300. Figura de interferență în secțiuni paralele cu axa optică la cristalele uniaxe în poziție diagonală:
a — sector cu culori de interferență crescute;
g — sector cu culori scăzute.

Fig. 299. Figura de interferență uniaxă în secțiuni mult înclinate față de axa optică.



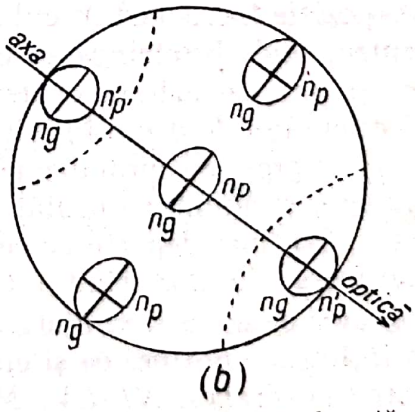


Fig. 301. Distribuția culorilor de interferență în figura de interferență uniaxă în secțiuni paralele cu axa optică:
a — cristal pozitiv; *b* — cristal negativ.

Determinarea semnului optic al cristalelor uniaxe

Secţiuni perpendiculare pe axa optică. Caracterul optic al unui cristal se poate deduce foarte uşor din figura de interferenţă, observînd modificările produse în cele patru cadrane ale acestei figuri prin suprapunerea unui compensator în poziţia diagonală. Cea mai indicată pentru acest studiu este figura de interferenţă dată de o secţiune perpendiculară pe axa optică.

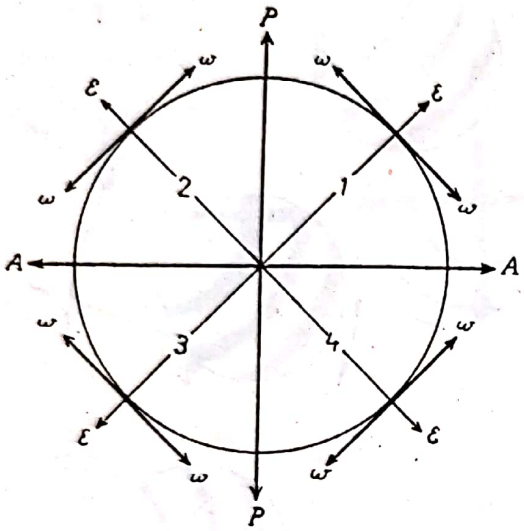


Fig. 302. Poziţia direcţiilor de vibraţie a celor două raze refractate în cadranele figurii de interferenţă uniaxe.

Referindu-ne la skiodroma uniaxă, în direcţiile diagonale ale figurii de interferenţă, care coincid cu urma unor secţiuni principale, vibrează raza extraordinară, iar perpendicular pe ele, raza ordinară (fig. 302).

Cum caracterul optic al cristalului este determinat dacă se cunoaşte viteza relativă, respectiv indicele de refracţie corespunzător razei extraordinare (ε) ce vibrează în direcţia axei optice, va fi suficient să se afle dacă raza extraordinară (ε') ce se propagă într-o secţiune principală a figurii de interferenţă este raza mai înceată (n'_g) sau raza mai rapidă (n'_p).

În cazul unui cristal *uniax pozitiv*, cu n_g ca axă optică, în direcţia radială a figurii de interferenţă vibrează raza mai înceată; în această direcţie indicele de refracţie n'_g creşte treptat spre marginea figurii, cum reiese şi din considerarea secţiunilor eliptice ale indicatricei, corespunzătoare unor direcţii din ce în ce mai oblice pe axă (fig. 303, rîndul de sus, coloana *A*).

Introducînd un compensator de gips, cu n_p în direcţia lungimii, se observă că crucea neagră se colorează în violet, iar în cadranele *NV* şi *SE* ale figurii de interferenţă, în care direcţia n_p a lamei de gips se suprapune peste direcţia n'_g a figurii (poziţie încrucişată), culorile de interferenţă scad, şi anume: imediat lîngă centru, unde birefringenţa este mică, culoarea violetă a gipsului scade la galben şi, mai departe de centru, scăderea va fi şi mai marcată, din cauza creşterii diferenţei de drum în mineral. În schimb, în cadranele *NE-SV*, unde n_g al lamei de gips se suprapune peste n'_g al cristalului (poziţie paralelă), vom avea adunare, şi anume: imediat lîngă centrul crucii, culoarea creşte puţin la albastru, iar mai departe de centru creşterea este mai accentuată, n'_g devenind mai mare (fig. 303, rîndul de sus, coloana *B*).

Cu o lamă de mică sfert-undă, care este orientată cu n_m în direcţia lungimii şi n_g în lăţime, se obţine, ca şi cu lama de gips, scădere în cadranele *NV-SE* şi adunare în cadranele *NE-SV*. Mica introduce însă o întîrziere numai de un sfert de undă, astfel că în cadranele în care avem scădere, aproape de centrul crucii, unde birefringenţa este foarte mică, vom avea chiar compensaţie,

Scanned with OKEN Scanner

încît deoparte și de alta a centrului se va observa cîte o pată neagră*. Mai departe de centru, inelele izocromatice par a se dilata, îndepărtîndu-se de centru, deoarece din cauza lamei de mică, fiecare inel izocromatic își scade culoarea de interferență cu un sfert de λ, încît culoarea anterioară va apare acum mai departe înspre margine, pe un cerc unde diferența de drum era înainte de intro-

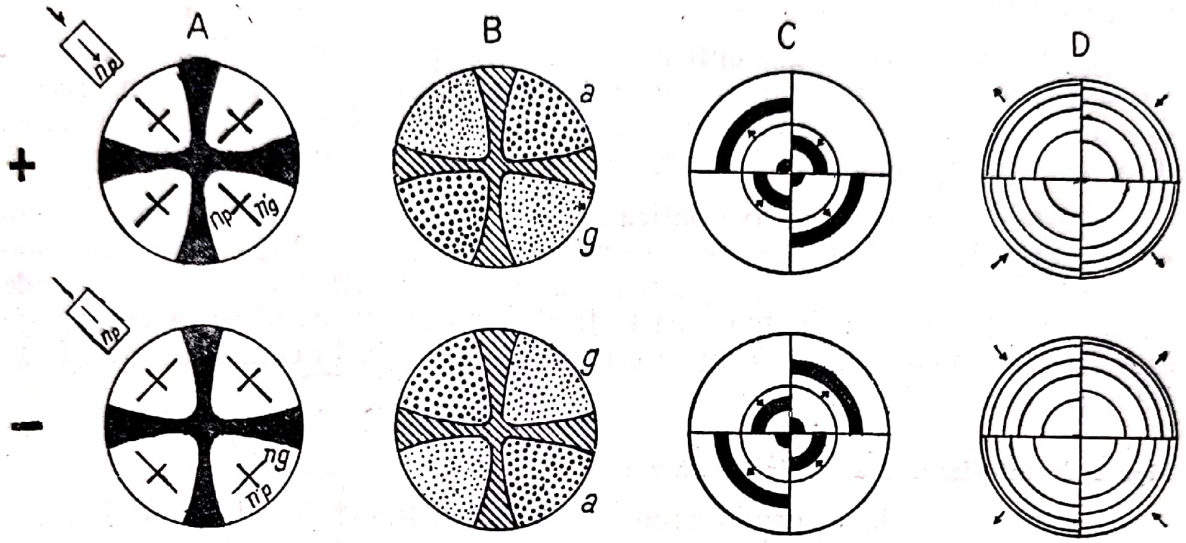


Fig. 303. Determinarea caracterului optic al cristalelor uniaxe cu ajutorul figurii de interferență în secțiuni perpendiculare pe axa optică:
rîndul de sus — cristale pozitive; *rîndul de jos* — cristale negative; *A* — poziția direcțiilor de vibrație în cristal față de direcțiile de vibrație ale compensatoarelor; *B* — reacția lamei de gips; *a* — adunare (albastru); *g* — scădere (galben); *C* — reacția lamei de mică sfert-undă; *D* — reacția penei de cuarț.

ducerea micii mai mare cu 1/4 λ. În cadranele *NE-SV* din contra, inelele par a se strînge, deoarece mica adaugă în fiecare punct o diferență de drum de 1/4 de lungime de undă, ceea ce face ca în acel punct să înainteze culoarea de interferență care mai înainte se afla mai departe (fig. 303, rîndul de sus, coloana *C*).

Introducînd o pană de cuarț la 45° de direcțiile nicolilor, în cadranele unde avem poziție încrucișată, inelele izocromatice vor scădea în ordin, deci se vor dilata, iar în cadranele unde avem poziție paralelă, inelele vor crește în ordin, se vor strînge (fig. 303, rîndul de sus, coloana *D*).

La cristalele uniaxe negative, axa optică fiind n_p, în direcția radială a figurii de interferență vibrează raza mai rapidă; indicele de refracție corespunzător n'_p descrește treptat spre marginea figurii, cum arată variația secțiunilor eliptice respective din indicatricea uniaxă negativă (fig. 303, rîndul de jos, coloana *A*).

Raza extraordinară care vibrează în planul secțiunilor principale fiind n'_p, fenomenele care se observă în acest caz cu ajutorul compensatoarelor sînt exact contrare celor observate la cristalele uniaxe pozitive (fig. 303, rîndul de jos, coloanele *B*, *C*, *D*).

* Observarea celor două pete de compensație se poate face numai la cristalele cu birefringență mai ridicată.

Regula determinării semnului optic: dacă direcţia lungimii compensatoarelor corespunde cu indicele de refracţie n_p şi dacă în cadranele în direcţia cărora se introduc compensatoarele se observă scăderea culorilor de interferenţă sau dilatarea inelelor, sau compensaţie (două pete negre), atunci cristalul este pozitiv; iar dacă, din contra, culorile de interferenţă cresc şi inelele se strîng, atunci cristalul este negativ.

Secţiunile oblice pe axa optică, dacă nu sînt prea oblice, adică se pot identifica precis cele patru cadrane care interesează, ajută şi ele la determinarea semnului optic. Se aduce diametrul cadranelor *NV-SE* în poziţia paralelă cu direcţia compensatoarelor şi se observă fenomenele descrise mai sus.

Secţiunile paralele cu axa optică pot fi şi ele folosite la determinarea semnului optic. Este suficient să se determine în lumina paralelă cu ajutorul compensatoarelor dacă axa optică coincide cu n_g (cristal pozitiv) sau dacă ea coincide cu n_p (cristal negativ). Pentru aceasta trebuie reamintit că direcţia axei optice este direcţia în care dispar braţele crucii sau direcţia în care scad culorile de interferenţă.

Figura de interferenţă a cristalelor biaxe

La cristalele biaxe, următoarele secţiuni dau figuri de interferenţă caracteristice: secţiunea perpendiculară pe bisectoarea ascuţită, secţiunea perpendiculară pe o axă optică, secţiunea perpendiculară pe bisectoarea obtuză, secţiunea perpendiculară pe normala optică (paralelă cu planul axelor optice) şi uneori şi secţiunile neorientate.

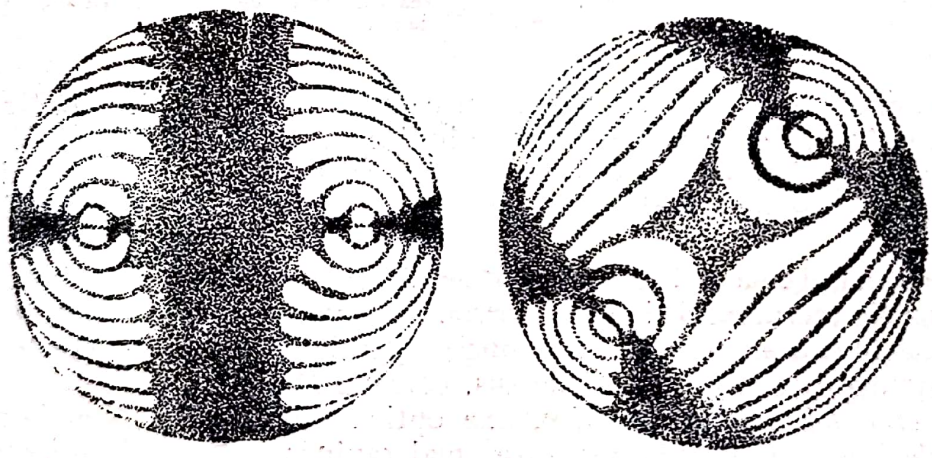


Fig. 304. Figura de interferenţă a cristalelor biaxe în secţiuni perpendiculare pe bisectoare ascuţită:
a — poziţia normală; *b* — poziţia diagonală.

Secţiunea perpendiculară pe bisectoarea ascuţită. Figura de interferenţă a acestei secţiuni este cea mai caracteristică din toate şi este formată dintr-o cruce neagră, care, prin rotirea secţiunii, se desface în două hiperbole şi o serie de curbe alternativ întunecate şi luminate, în lumină monocromatică, sau colorate (izocromatice), în lumină albă (fig. 304, *a* şi *b*).

Această figură de interferență se explică în mod analog ca în cazul celei uniaxe, iar deosebirile își au originea în faptul că razele polarizate trimise de lentila convergentă străbat lama de cristal sub forma a două fascicule conice îndreptate în direcția celor două axe optice ale cristalului. Locul unde axele optice ies din cristal sînt marcate prin două puncte negre, ce se mai numesc și *melatope**. În jurul axelor optice, se succed curbele de egală diferență de

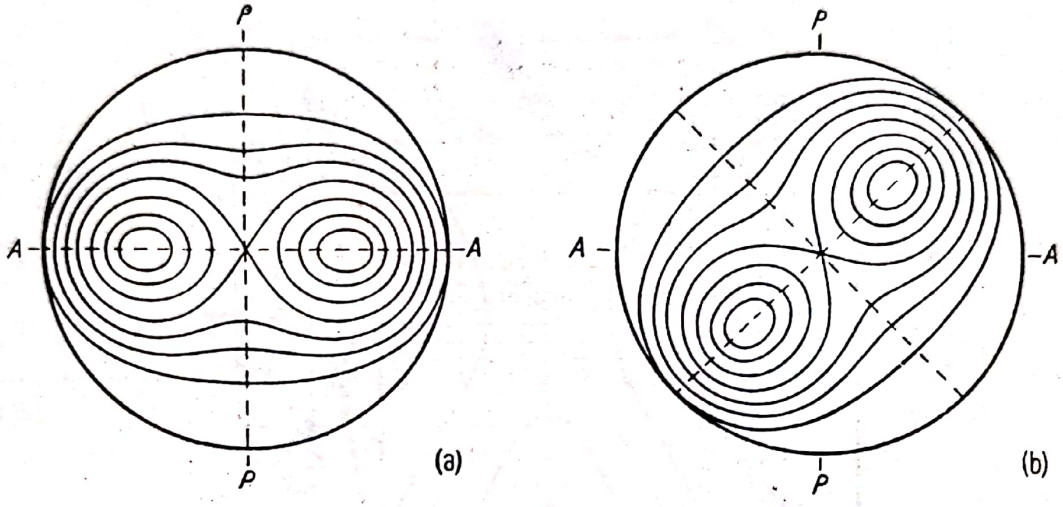


Fig. 305. Curbele de egală diferență de drum optic în figura de interferență biaxă în secțiuni perpendiculare pe bisectoarea ascuțită: *a* — poziția normală; *b* — poziția diagonală.

drum, a căror formă este de obicei ovală în imediata apropiere a axelor optice, iar mai departe se contopesc, formînd lemniscate și ovale mai largi numite *liniile lui Cassini*. Ele rămîn neschimbate în timpul rotirii secțiunii pe masa microscopului (fig. 305).

Forma curbelor izocromatice rezultă din intersecția planului secțiunii cu suprafețele lui Bertin, care sînt mai complicate ca la cristalele uniaxe, putînd fi considerate ca provenind din încrucișarea a două suprafețe simple. Astfel în fig. 306 se observă că în secțiuni mai subțiri (*A*) prima curbă izocromatică este o lemniscată, iar ovalele din jurul melatopelor lipsesc, ele apărînd numai în secțiuni mai groase *B*).

În ceea ce privește izogira spre deosebire de cristalele uniaxe, forma ei variază după poziția figurii de interferență în raport cu direcțiile principale ale nicolilor. În poziția normală, cînd urma planului axelor optice, dată de linia care unește cele două melatope, este paralelă cu direcția unuia din nicoli, izogira are forma unei cruci negre, avînd un braț mai lat, perpendicular pe planul axelor optice, și un braț mai îngust, paralel cu acest plan. Brațul mai îngust se subțiază foarte mult în dreptul melatopelor (v. fig. 304, *a*).

Prin rotirea secțiunii, crucea neagră se descompune în două brațe de hiperbolă cu polii în melatope și cu convexitatea îndreptată înspre bisectoarea ascuțită. În poziția diagonală, figura este simetrică (v. fig. 304, *b*).

* μελα = întunecat, negru; τοπος = loc.

Fenomenul se explică uşor cu ajutorul diagramei direcţiilor de vibraţie, care se poate construi unind fiecare punct cu cele două melatope şi ducînd bisectoarea internă şi externă a unghiului astfel format; aceste bisectoare sînt direcţiile de vibraţie căutate (fig. 307). În modul acesta se pot construi

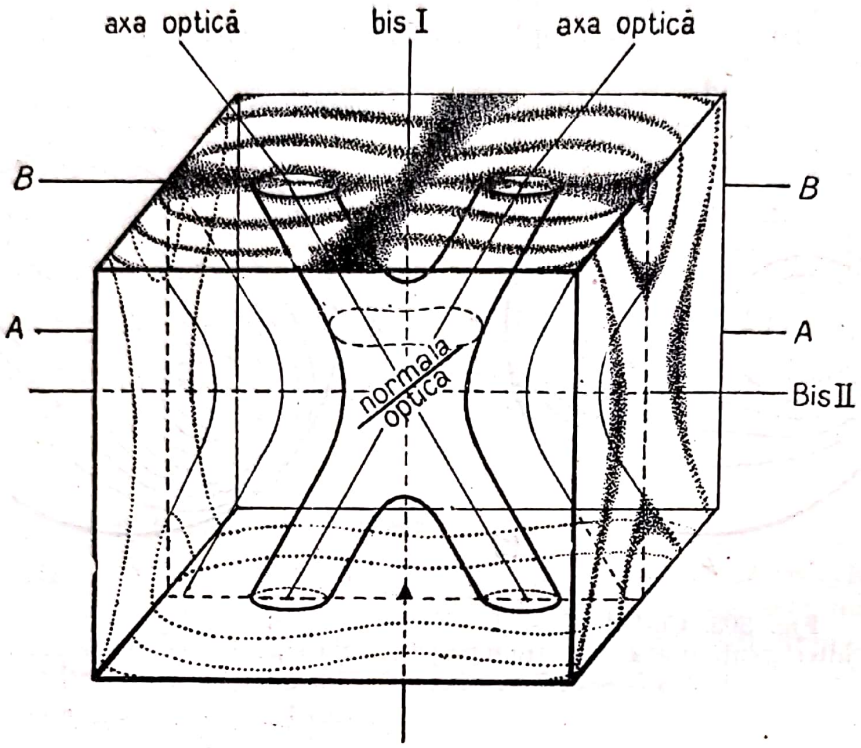


Fig 306. Explicarea formării curbelor izocromatice în figurile de interferenţă biaxe.

skiodromele biaxe, care sînt formate din două sisteme de elipse confocale ce se taie ortogonal (fig. 308). Tangentele duse într-un punct la cele două elipse dau direcţiile de vibraţie în acel punct. Se poate închipui skiodroma biaxă ca fiind derivată din cea uniaxă, prin despicarea axei optice în două axe care se depărtează una de alta, deformînd în felul acesta cercurile meridiane şi cercurile paralele în elipse meridiane, respectiv elipse paralele.

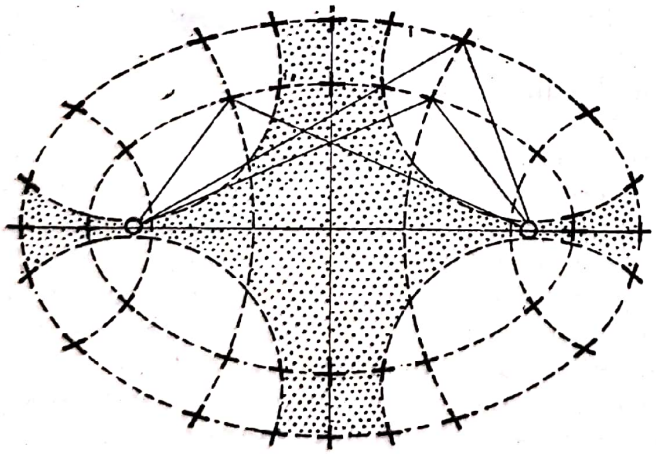


Fig. 307. Construirea diagramei direcţiilor de vibraţie a razelor refractate în secţiunea perpendiculară pe bisectoarea ascuţită la cristalele biaxe.

Forma izogirei se poate deduce prin suprapunerea skiodromei peste o reţea rectangulară cu liniile paralele cu cei doi nicoli. În poziţia normală, locul punctelor ale căror direcţii de vibraţie sînt paralele cu nicolii are forma unei cruci negre (fig. 308, *a*), iar în poziţia diagonală, forma este aceea a două braţe de

hiperbolă (fig. 308, *b*). Braţul median al crucii este mai gros, deoarece punctele în poziţie de extincţie sînt situate într-o zonă mai lată, în care ambele sisteme de curbe sînt aproape plane.

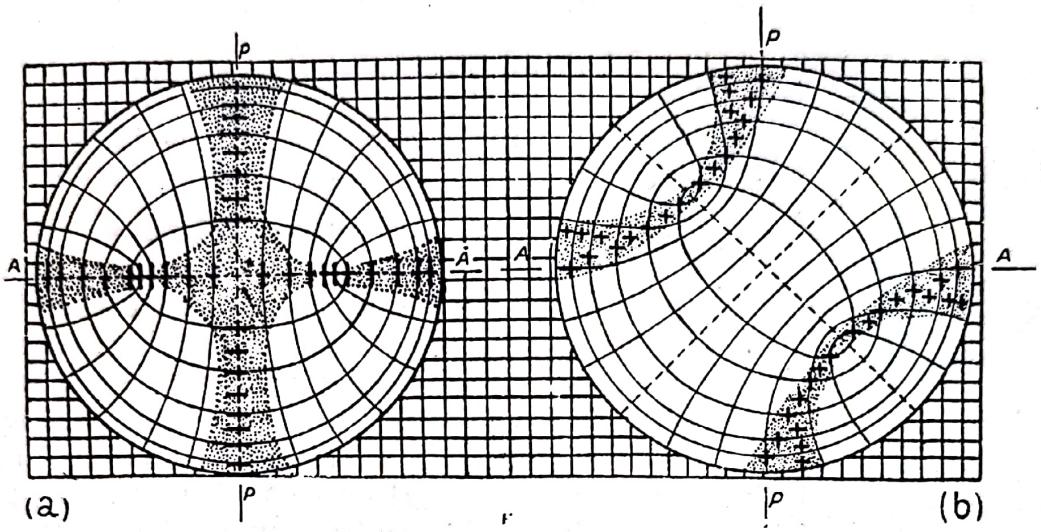


Fig. 308. Skiodroma biaxă:
a — poziţia normală; *b* — poziţia diagonală.

În poziţia diagonală, distanţa între melatope ne dă măsura unghiului axelor optice (*2V*).

Dacă acest unghi este foarte mic, melatopele, respectiv braţele de hiperbolă sînt foarte apropiate, iar inelele izocromatice au formă de cercuri turtite (fig. 309, *a*). Cînd $2V = 0$, braţele hiperbolei se contopesc într-o cruce neagră, iar cristalul devine uniax.

Dacă, pe de altă parte, unghiul *2V* este mare, atunci axele optice şi hiperbolele se depărtează spre marginea figurii (fig. 309, *b*) sau chiar pot ieşi afară din cadrul figurii de interferenţă (fig. 309, *c*). În acest din urmă caz este greu de stabilit dacă avem de-a face cu o bisectoare ascuţită sau dacă nu cumva avem o bisectoare obtuză.

În microscoapele folosite în laboratoarele noastre se pot observa axele optice pînă la un unghi $2V =$ cca. 60—65°. Dacă unghiul *2V* este mai mare decît 60—65°, hiperbolele ies din cîmpul de observaţie.

Secţiunea perpendiculară pe o axă optică. Figura de interferenţă dată de această secţiune este formată din inele izocromatice concentrice, aproape circulare, cu centrul în melatopă şi dintr-o izogiră în forma unui braţ negru de hiperbolă (fig. 310).

Rotind secţiunea, braţul de hiperbolă se învîrteşte în jurul melatopei în sens contrar sensului rotaţiei şi îşi modifică forma după poziţia pe care o ia planul axelor optice faţă de direcţiile de vibraţie ale nicolilor. Din skiodroma biaxă se vede că atunci cînd urma planului axelor optice este paralelă cu una din direcţiile de filtrare ale nicolilor, toate razele ce ies de-a lungul acestei urme sînt stinse, iar în figură va apărea un braţ negru drept, mai subţire în dreptul axei optice şi mai gros spre margini. În celelalte poziţii, cînd urma

planului axelor optice este oblică față de direcțiile nicolilor, atunci punctele care ajung în poziție de extincție sînt situate pe linii curbe de formă hiperbolică. Izogira ia forma unui braț de hiperbolă, cu convexitatea îndreptată totdeauna spre bisectrița ascuțită (fig. 311). Cu cît unghiul axelor optice este mai mic, cu atît hiperbola este mai curbată și cu cît $2V$ este mai mare cu atît hiperbola tinde să devină dreaptă, ceea ce se întîmplă cînd $2V = 90°$.

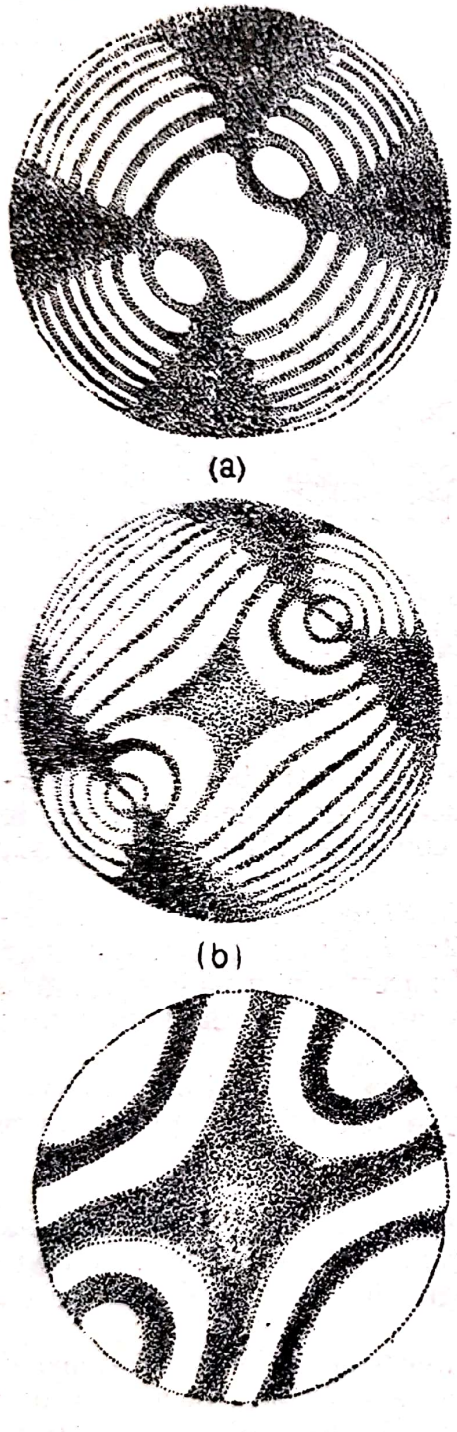


Fig. 309. Aspectul figurii de interferență a cristalelor biaxe în secțiuni perpendiculare pe bisectoare: *a* — *c* cu unghiul $2V$ mic; *b* — mijlociu; *c* — mare.

Secțiunea perpendiculară pe bisectoarea obtuză prezintă în conoscop, în poziție normală, o cruce neagră analogă celeia din secțiunea perpendiculară pe bisectoarea ascuțită. Prin rotire, crucea se desface în două brațe de hiperbolă, care părăsesc cîmpul de viziune cu atît mai repede cu cît suplimentul unghiului $2V$ este mai mare. În poziția diagonală, centrul cîmpului prezintă culoarea secțiunii în lumină paralelă.

În direcția planului axelor optice, culorile scad cu cît ne apropiem de direcțiile de monorefringență. În cadranele corespunzătoare, curbele izocromatice sînt ovale ascuțite. În direcția perpendiculară pe planul axelor optice, culorile cresc treptat către margine, iar curbele izocromatice sînt ovale turtite (v. fig. 309, *c*).

Secțiunea paralelă cu planul axelor optice, care este secțiunea de birefringență maximă, dă o figură de interferență analogă aceleia ce se observă în secțiuni paralele cu axa optică la cristalele uniaxe (fig. 312). În direcția bisectoarei ascuțite culorile de interferență scad treptat de la centru spre margine, iar în direcția bisectoarei obtuze, culorile cresc în ordin.

O secțiune neorientată, adică o secțiune care nu este perpendiculară pe nici una din cele trei axe de simetrie ale indicatricei biaxe, nici pe axele sale optice, va da o figură de interferență formată din curbe izocromatice și o izogiră de forma unui braț de hiperbolă excentric, care, spre deosebire de secțiunile

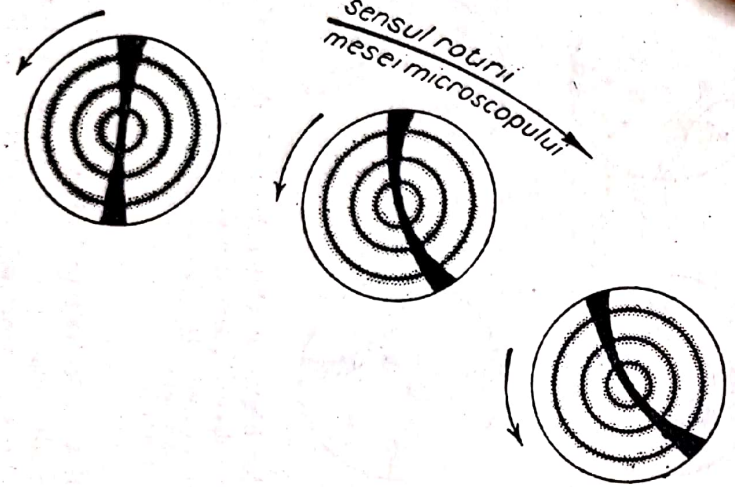


Fig. 310. Figura de interferență a cristalelor biaxe în secțiuni perpendiculare pe una din axele optice.

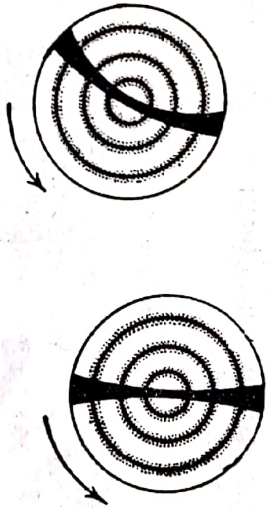


Fig. 311. Modificarea figurii de interferență biaxă în secțiuni perpendiculare pe o axă optică în timpul rotirii secțiunii.

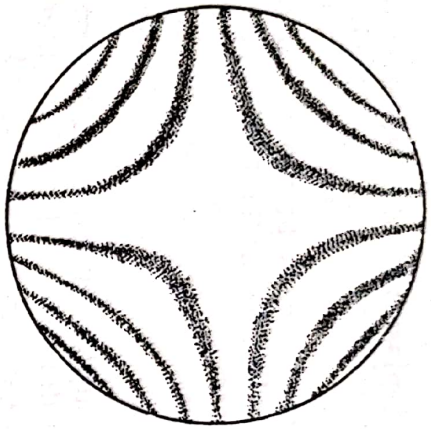


Fig. 312. Figura de interferență biaxă în secțiuni paralele cu planul axelor optice, în poziție diagonală.

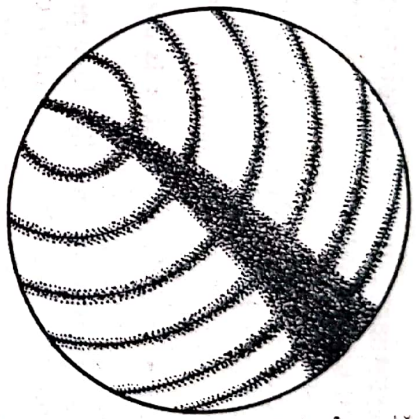


Fig. 313. Figura de interferență biaxă în secțiuni neorientate.

Scanned with OKEN Scanner

corespunzătoare din cristalele uniaxe, nu se deplasează paralel, ci mătură cîmpul rotindu-se. Cînd izogira trece prin centru, ea are o poziţie oblică (fig. 313).

În cazul cînd secţiunea neorientată este perpendiculară pe planul axelor optice, atunci figura de interferenţă este simetrică faţă de urma acestui plan.

Determinarea semnului optic al cristalelor biaxe.

În secţiunile perpendiculare pe bisectoarea ascuţită, semnul optic se poate determina atît în poziţia normală cît şi în poziţia diagonală a figurii de interferenţă.

În primul caz, se procedează în mod analog ca la cristalele uniaxe, mai ales cînd prima curbă izocromatică este o lemniscată. În al doilea caz, care este şi cel mai favorabil, se aduce urma planului axelor optice paralel cu direcţia în care se introduc compensatoarele şi se stabileşte dacă bisectoarea ascuţită corespunde cu direcţia n_g sau cu n_p. Cum în direcţia bisectoarei ascuţite se propagă două raze extraordinare, din care una vibrează paralel cu normala optică, corespunzînd deci totdeauna la n_m, iar cealaltă vibrează paralel cu urma planului axelor optice şi cu bisectoarea obtuză, care poate fi n_g sau n_p, este suficient să se determine în centrul figurii de interferenţă, cu ajutorul unui compensator, caracterul ultimei vibraţii, pentru a putea deduce semnul optic al cristalului.

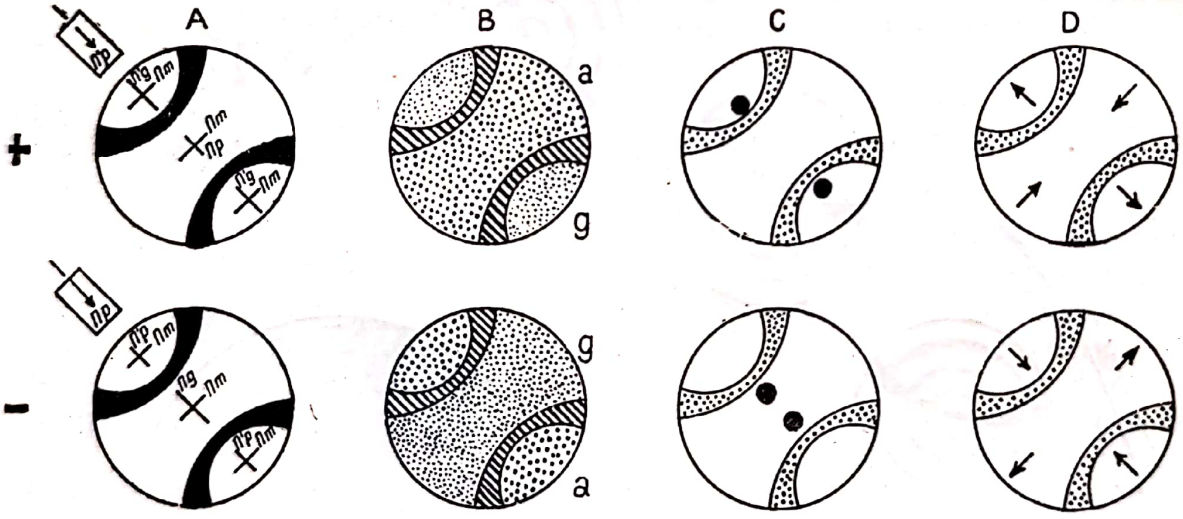


Fig. 314. Determinarea caracterului optic al cristalelor biaxe cu ajutorul figurii de interferenţă în secţiuni perpendiculare pe bisectoarea ascuţită (poziţie diagonală):
A — poziţia direcţiilor de vibraţie din cristal faţă de direcţiile de vibraţie ale compensatorilor; *B* — reacţia lamei de gips: *a* — adunare (albastru); *g* — scădere (galben); *C* — reacţia lamei de mică; *D* — reacţia penei de cuarţ.

Dacă cristalul este pozitiv, compensatorul va produce o creştere a culorilor din centrul figurii de interferenţă, bisectoarea obtuză fiind n_p, pe cînd în concavitatea hiperbolelor culorile vor scădea, vibraţia cuprinsă în planul axelor optice fiind n_g' (fig. 314). La cristalele negative se observă fenomenele contrare.

Regula determinării semnului optic la cristalele biaxe se aseamănă cu aceea aplicată la cristalele uniaxe, dacă ne închipuim axele optice apropiate pînă la contopire.

Secţiunile perpendiculare pe o axă optică sînt foarte potrivite pentru determinarea semnului optic, mai ales dacă unghiul *2V* nu este prea aproape de 90° şi izogira este suficient de curbată pentru a putea stabili direcţia în care se află bisectoarea ascuţită. Aplicaţiile se fac numai la o jumătate a figurii precedente. Ca şi acolo, la cristalele pozitive se va observa scădere în concavitatea hiperbolei, iar la cristalele negative, adunare.

În secţiunile perpendiculare pe bisectoarea obtuză, semnul optic se poate determina ca şi în secţiunile perpendiculare pe bisectoarea ascuţită. Operaţia se reduce la recunoaşterea caracterului vibraţiei cuprinse în planul axelor optice şi paralelă cu bisectoarea ascuţită. Fenomenele observate în aceste secţiuni sînt inverse celor ce se produc în secţiunile normale pe bisectoarea ascuţită. Cum însă este destul de greu de stabilit cu precizie dacă într-adevăr secţiunea este perpendiculară pe bisectoarea obtuză, nu se vor putea întrebuinţa cu succes aceste secţiuni pentru semnul optic.

În secţiunile paralele cu planul axelor optice este suficient să se stabilească caracterul bisectoarei ascuţite pentru a cunoaşte semnul optic al cristalului.

Observarea dispersiei în lumina convergentă

La cristalele biaxe, poziţia axelor optice (deci unghiul *2V*) şi, în anumite cazuri, aceea a planelor axelor optice variază cu lungimea de undă a diferitelor radiaţii luminoase, între două extreme corespunzătoare razelor roşii şi celor violete ale spectrului. Această „dispersie" a axelor optice, respectiv a planului axelor optice, poate fi studiată, observînd în lumina albă figura de interferenţă corespunzătoare bisectoarei ascuţite, de preferinţă în poziţia diagonală. În această figură, melatopele şi izogirele pentru diferitele culori nu se suprapun, aşa încît hiperbolele nu vor fi negre, ci vor prezenta, în apropierea melatopelor, margini colorate în culoarea complementară celei stinse.

Studiind repartiţia culorilor şi simetria figurii de interferenţă în lumina albă, se poate stabili felul dispersiei, ceea ce permite să se distingă între ele cele trei sisteme cristalografice biaxe.

În sistemul rombic, avem dispersia axelor optice, care se recunoaşte după dungile simetric colorate ale izogirelor, în raport cu planul axelor optice şi bisectoarea ascuţită, care sînt comune pentru toate culorile (fig. 315). Astfel, dacă unghiul *2V* pentru roşu este mai mare decît *2V* pentru violet ($\rho > \nu$), atunci melatopele pentru roşu vor fi mai depărtate de centrul figurii de interferenţă decît melatopele pentru violet; în consecinţă, în concavitatea hiperbolelor, unde lumina roşie este stinsă, va apărea o dungă albăstruie, iar pe convexitate, o dungă roşcată. Invers, dacă $\rho < \nu$, atunci hiperbolele vor prezenta o dungă roşcată în concavitate şi una albăstruie pe marginea convexă. Figura de interferenţă este simetrică în raport cu două plane de simetrie ce se întretaie după bisectoarea ascuţită.

Dispersiile monoclinice nu mai prezintă decît un singur plan de simetrie, respectiv o singură axă de simetrie.

În cazul dispersiei înclinate (fig. 316), planul de simetrie este chiar planul axelor optice. În acest plan, din cauză că bisectoarele ascuțite pentru diferitele culori nu coincid, unul din axele optice este mai puternic dispersat decît celălalt, de unde poate rezulta chiar o colorație diferită a hiperbolelor, ca, de exemplu, la diopsid, unde concavitatea unei hiperbole este roșie, pe cînd la cealaltă hiperbolă este albastră.

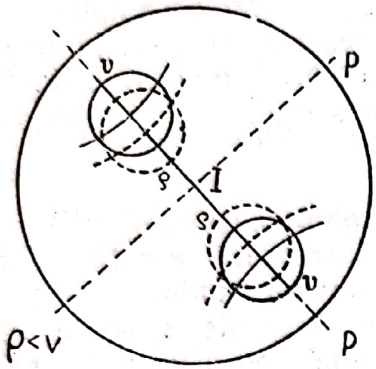


Fig. 315. Dispersia axelor optice la cristalele rombice.

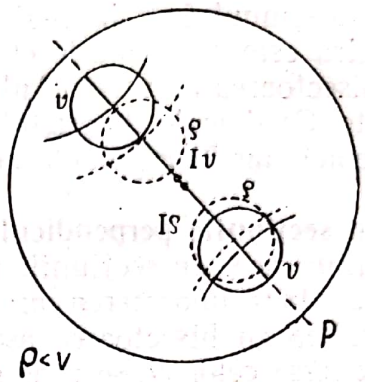


Fig. 316. Dispersia înclinată la cristalele sistemului monoclinic.

Dispersia orizontală (fig. 317) se recunoaște prin dispoziția simetrică a dungilor colorate ale hiperbolelor, în raport cu planul P, perpendicular pe planele axelor optice ale diferitelor radiații, ca, de exemplu, la adular.

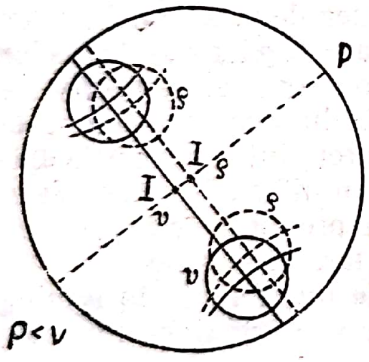


Fig. 317. Dispersia orizontală la cristalele monoclinice.

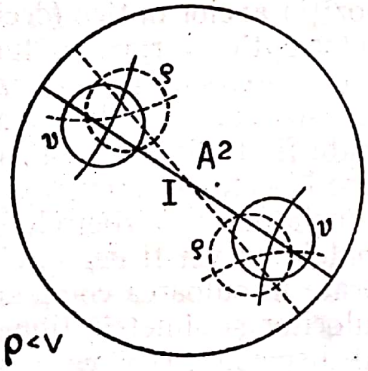


Fig. 318. Dispersia încrucișată la cristalele monoclinice.

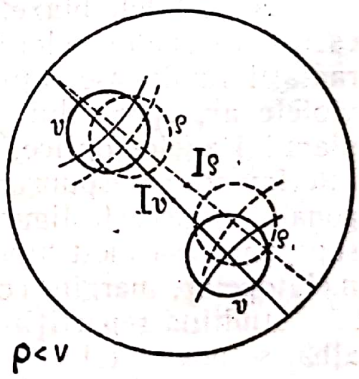


Fig. 319. Dispersia asimetrică la cristalele triclinice.

La dispersia încrucișată (fig. 318), hiperbolele colorate sînt așezate simetric în raport cu un centru, care este punctul de ieșire al bisectoarei ascuțite ce coincide cu axa A^2; planele axelor optice pentru diversele culori se intersectează de-a lungul acestei bisectoare, cum este, de exemplu, cazul la borax.

În sistemul triclinic, figura de interferență prezintă o dispersie asimetrică a tuturor direcțiilor indicatricei (fig. 319), ca, de exemplu, la oligoclaz.

În ultimele trei cazuri, se observă pe lîngă dispersia axelor optice și o dispersie a planelor axelor optice.

Măsurarea unghiului axelor optice

Distanța între melatope, în poziția diagonală a figurii de interferență, permite să se calculeze unghiul axelor optice, care este o constantă importantă pentru caracterizarea unui mineral. Unghiul axelor optice care se observă în conoscop este însă unghiul aparent $2E$*, format în aer, de razele ce se propagă de-a lungul axelor optice, după refracție (fig. 320). Între unghiul aparent și unghiul adevărat este următoarea relație:

$$\sin V = \frac{\sin E}{n_m}.$$

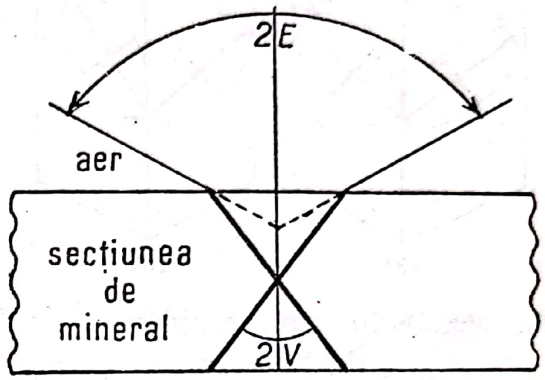


Fig. 320. Unghiul aparent al axelor optice $2E$ și unghiul real al axelor optice $2V$.

Se poate calcula unghiul axelor optice cu ajutorul microscopului polarizant, măsurînd, în lumină monocromatică, distanța între melatope, cu ajutorul unui micrometru adaptat în interiorul ocularului și aplicînd formula lui Mallard $D = K \sin E$, în care D este distanța unei melatope de la centrul figurii de interferență și K o constantă a microscopului și a sistemului de lentile întrebuințate. Constanta K poate fi determinată cu ajutorul unei secțiuni dintr-un mineral al cărui unghi al axelor optice este bine cunoscut, măsurînd cu același microscop și aceleași lentile distanța D și înlocuind în formula de mai sus D și E cu valorile lor.

Pentru determinări curente este practic să se stabilească unghiul $2E$ corespunzător unei diviziuni a micrometrului. De asemenea, se poate construi o tabelă în care se trec unghiurile $2V$ ce mai pot fi cuprinse de cîmpul de viziune al obiectivului întrebuințat pentru observații conoscopice, corespunzătoare la diferite valori n_m ale mineralelor uzuale ce iau parte la constituția rocilor mai comune. În felul acesta se poate aprecia valoarea aproximativă a unghiului axelor optice.

Unghiul axelor optice poate fi măsurat și în mod direct, cu ajutorul unor aparate speciale, care permit rotirea secțiunii în jurul normalei optice și aducerea, pe rînd, a celor două melatope în centrul cîmpului de viziune al conoscopului, la întretăierea firelor reticulare. Se obține astfel unghiul aparent $2E$, din care se calculează, după formula dată mai sus, unghiul adevărat $2V$.

În fine, dacă se determină indicii de refracție principali ai mineralului, se poate calcula exact unghiul $2V$ cu ajutorul uneia din formulele care exprimă relația dintre V și indicii de refracție principali.

e. Observații speciale (macle, cristale zonate, anomalii optice)

Recunoașterea maclelor. Cristalele maclate prezintă aspecte caracteristice sub microscopul polarizant. Observate cu un singur nicol, ele se prezintă ca

* E = *évident* (francez) = aparent.

un individ cristalin omogen. Între nicolii încrucișați ies în evidență părțile componente ale maclei prin poziția diferită a direcțiilor de vibrație din care rezultă variația intensității culorii de interferență a indivizilor componenți.

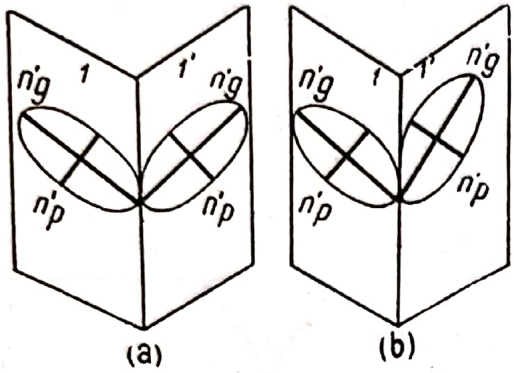


Fig. 321. Poziția direcțiilor de vibrație în cristale maclate:
a — în secțiuni perpendiculare pe planul de maclă; *b* — în secțiuni oblice.

În cristalele maclate, indicatricele indivizilor izolați ce compun macla stau în poziție simetrică față de planul de maclă (fig. 321, *a*). Într-o secțiune normală pe planul de maclă, aceasta se traduce prin extincții simetrice în raport cu urma planului de maclă. Prin rotirea secțiunii se sting alternativ lamele de maclă: cînd una din lamele este stinsă, cealaltă este luminată. Dacă secțiunea este oblică față de planul de maclă, pozițiile de extincție nu mai sînt simetrice (fig. 321, *b*).

Adesea se observă o repetare alternativă de lamele de maclă stinse și luminate în complexele cristaline maclate polisintetic.

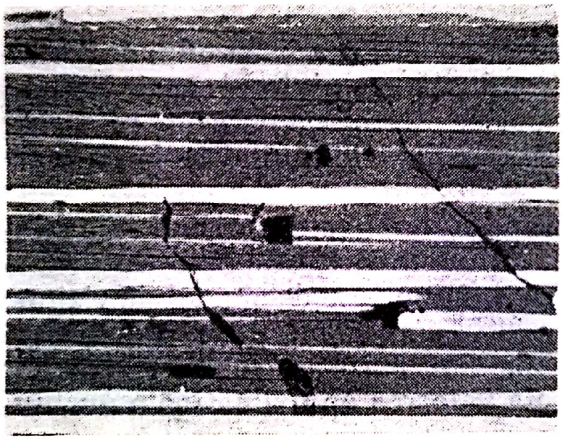


Fig. 322. Maclă polisintetică după legea albitului într-un cristal de labrador din gabbroul de la Iuți (regiunea Banat; nicoli+, 100 x).

Așa sînt, de exemplu, maclele polisintetice ale plagioclazilor după legea albitului ce se pot ușor observa în secțiuni perpendiculare pe (010) (fig. 322).

Dacă indicatricele indivizilor componenți ai maclei stau în poziție paralelă sau în unghi drept față de planul de maclă, macla nu poate fi observată, complexul maclat apărînd ca un cristal unitar, cum este, de exemplu, cazul la cuarț.

Cristalele maclate mimetic pot fi ușor recunoscute după sectoarele sau lamelele indivizilor componenți simetric așezate în raport unele față de altele, cum este la leucit (v. fig. 157), la granați (v. fig. 158) și la cordierit(fig. 323). De asemenea, cristalele pseudohexagonale de aragonit cu aspecte mimetice prezintă în secțiuni bazale (001) figuri de interferență biaxe (fig. 324).

Cristale zonate. Un cristal aparent omogen se trădează adesea la microscop ca un edificiu cu structură zonară, format din învelișuri succesive cu compoziția chimică diferită, scoasă în evidență printr-o variație a caracteristicilor optice de la un înveliș la altul.

La unele minerale această zonalitate este scoasă în evidență prin culori de interferență deosebite, cum este, de exemplu, la vesuvian sau la granat (fig. 325), în care diverse tonuri de galben de ordinul I alternează cu alb și cu verzui.

Fig. 323. Cordierit maclat mimetic (riodacit, Muntele Hudin, masivul Ţibleş, regiunea Maramureş).

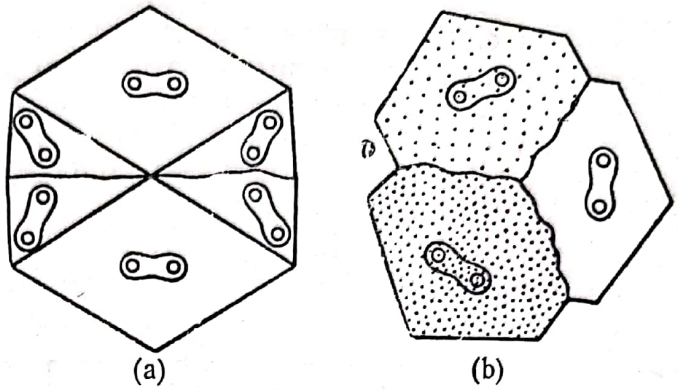


Fig. 324. Macla aragonitului. Orientarea optică biaxă a indivizilor maclaţi, într-o secţiune bazală (001): *a* — maclă cu aspect mimetic pseudohexagonal; *b* — maclă cu unghiuri intrînde.

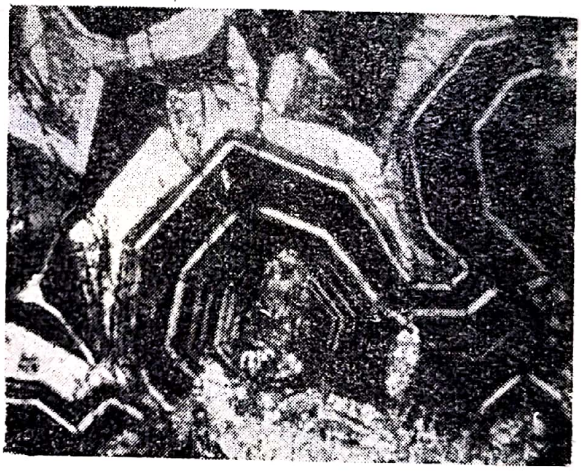


Fig. 325. Structura zonară la granaţi (Ocna-de-Fier, regiunea Banat; nicoli +, 50 x).

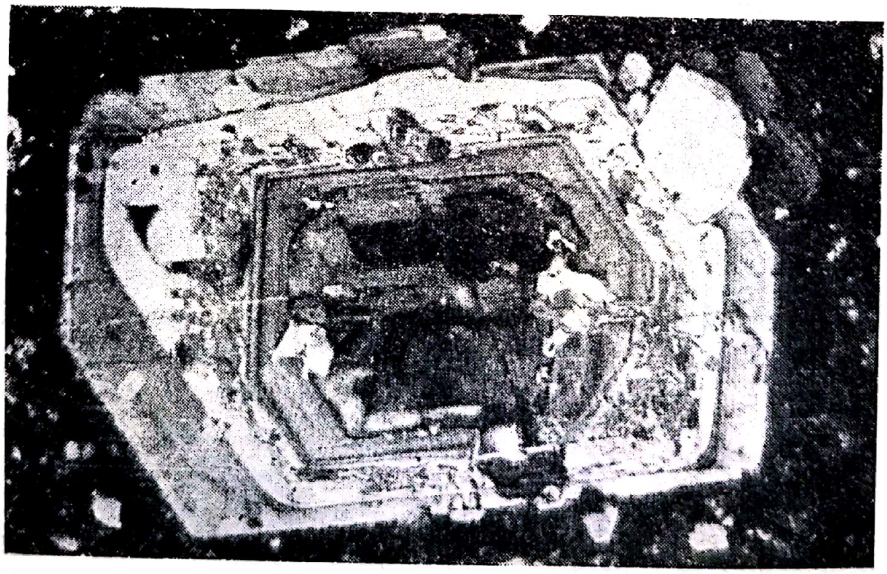


Fig. 326. Structura zonară la plagiocazi (andezit, Muntele Toroiaga, regiunea Maramureş; nicoli +, 50 x).

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu clasic de structură zonară este acela al seriei plagioclazilor (fig. 326) în care se poate urmări variaţia continuă a constantelor optice în funcţie de compoziţia chimică a termenilor seriei.

Această variaţie se recunoaşte prin schimbarea birefringenţei, a extincţiei, a indicilor de refracţie, a unghiurilor axelor optice, a semnului optic şi poate fi reprezentată în diagrame special construite, ce permit determinarea compoziţiei chimice a mineralului numai cu ajutorul măsurătorilor optice (fig. 327), ca, de exemplu, la plagioclazi, olivine, augite etc.

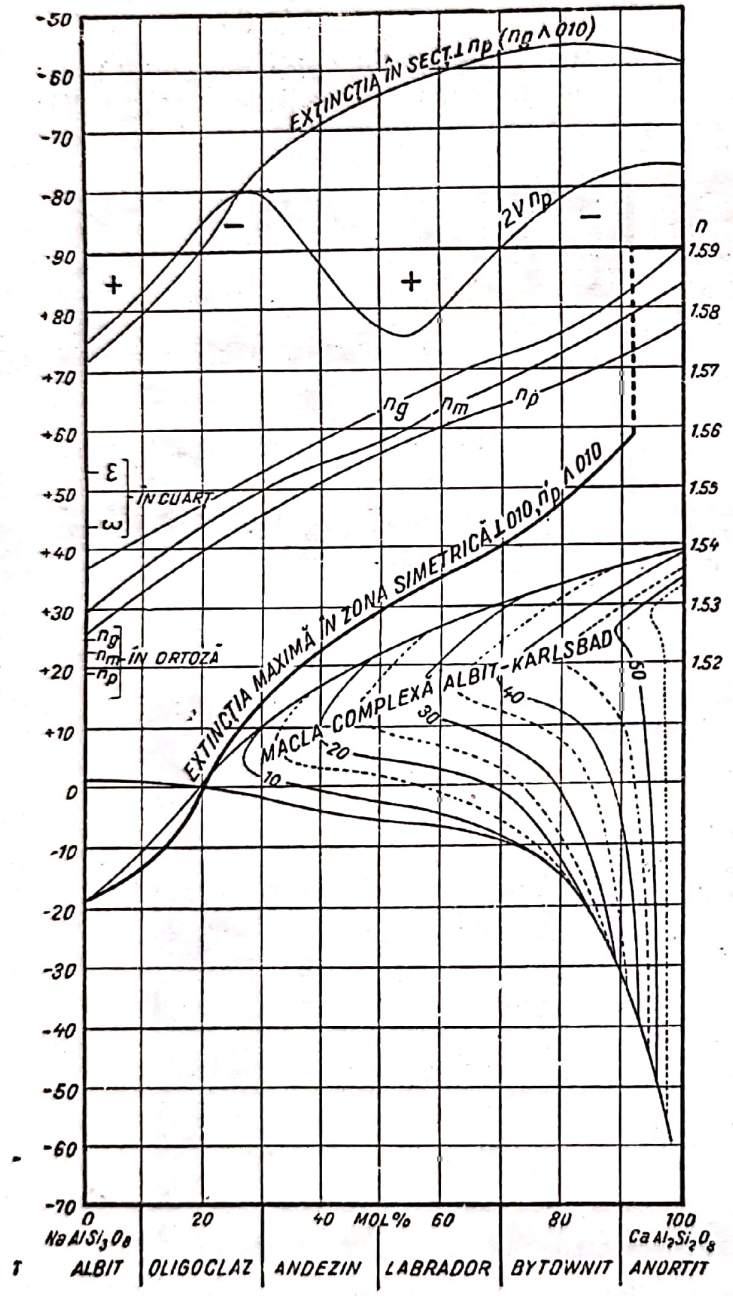


Fig. 327. Diagrama variaţiei constantelor optice în seria feldspaţilor plagioclazi.

Anomalii optice. Substanţe izotrope din punct de vedere optic pot deveni în anumite condiţii anizotrope. Sticla presată poate deveni optic birefringentă. De asemenea, unele cristale din singoniile medii care ar trebui să prezinte o simetrie optică uniaxă se dovedesc adesea a fi biaxe. Aşa sînt, de exemplu, cuarţul şi berilul, care adesea arată o figură de interferenţă caracterizată printr-un mic unghi al axelor optice.

Tot în cadrul anomaliilor optice se consideră extincţiile ondulatorii la cuarţ (fig. 328) şi culorile de interferenţă anomale prezentate de unele minerale în direcţia axelor optice, din cauza schimbării birefringenţei sau a poziţiei indicatricelor pentru diversele radiaţii luminoase.

Cauzele acestor anomalii sînt multiple. Ele se datoresc tensiunilor interne produse în structura reticulară de solicitările mecanice externe, de exemplu, presiuni tectonice (stress), sau de variaţia constituţiei chimice în cristalele mixte şi în cristalele zonate, de in-

cluziuni mecanice în interiorul cristalelor, de recristalizarea substanţelor amorfe coloidale, de variaţiile bruşte de temperatură etc.

Multe cristale care au fost considerate iniţial a prezenta anomalii optice s-au dovedit ulterior a reprezenta macle mimetice; acesta este cazul leucitului, al granaţilor, al boracitului, care, avînd forme exterioare cu simetrie cubică dar prezentînd fenomene de birefringenţă, au fost interpretate la început ca fiind optic anomale.

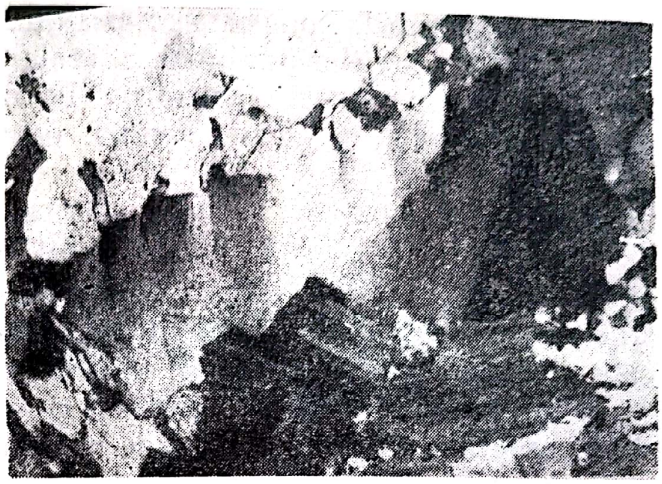


Fig. 328. Cuarţ cu extincţie ondulatorie (Nadanova, Platoul Mehedinţi; nicoli +, 50 x).

f. Determinarea practică a mineralelor cu ajutorul microscopului polarizant

Recunoaşterea mineralelor în secţiuni subţiri cu ajutorul microscopului polarizant este o operaţie delicată, care presupune o bună cunoaştere a proprietăţilor optice ale mineralelor, precum şi a metodelor de determinare ce trebuie aplicate.

Într-o secţiune subţire de rocă se observă de obicei mai multe minerale, fiecare în secţiuni numeroase şi cu orientări diferite*. Pentru a determina fiecare mineral în parte, vor trebui, în primul rînd, recunoscute secţiunile cristaline care aparţin aceluiaşi mineral. Dintre acestea vor trebui alese secţiunile cu o anumită orientare optică, deoarece numai ele vor procura datele optice necesare unei determinări precise. Identificarea acestor secţiuni se face cu ajutorul figurilor de interferenţă. De multe ori însă, tocmai secţiunile bine orientate sînt foarte rare sau lipsesc complet, aşa încît, cu datele uneori incomplete pe care ni le oferă secţiunile existente, va trebui să deducem natura mineralului studiat.

Mineralele cele mai răspîndite, care constituie majoritatea rocilor din scoarţa globului, sînt însă bine studiate şi caracterele lor optice sînt consemnate în tabele care înlesnesc determinarea. Pentru recunoaşterea acestor minerale uzuale este adesea suficient să fie determinate cîteva caractere optice importante, care le deosebesc în mod sigur de alte minerale.

În cazul general, cînd este de determinat o substanţă cristalină la microscop, trebuie, în primul rînd, determinat sistemul cristalografic. Pentru aceasta va trebui dedusă întîi simetria optică, apoi cea geometrică, din obser-

* Pentru studiul unui mineral izolat se confecţionează secţiuni cu orientare cristalografică şi optică bine aleasă.

vaţiile referitoare la comportarea cristalului în lumina polarizată, precum şi din studiul extincţiilor combinat cu acela al figurilor de interferenţă şi al dispersiei, dacă cristalul este anizotrop. La cristalele uniaxe va trebui să se mai ţină seama de conturul cristalografic, precum şi de clivajele secţiunilor izotrope. Tabela 7 cuprinde datele optice ce trebuie căutate pentru recunoaşterea sistemului cristalografic al unui mineral.

După ce a fost determinat sistemul cristalografic, urmează să fie determinate, după metodele expuse, diferitele constante optice ale cristalului de studiat. Cunoscînd aceste date, în parte sau în total, se caută în tabelele speciale cuprinse în manualele de mineralogie optică mineralul sau substanţa cristalină corespunzătoare. Considerînd întîi cîteva caractere principale, ne fixăm asupra unui grup restrîns de minerale, din care apoi — procedînd prin eliminare pe baza caracterelor speciale (semn optic, birefringenţă, unghi de extincţie etc.) şi utilizînd textele de mineralogie optică descriptivă — se află mineralul ce corespunde ansamblului de date avute la dispoziţie.

Pentru a ajunge la identificarea rapidă a unui cristal sau mineral, trebuie procedat însă sistematic. Diferiţi autori dau anumite scheme de determinare completate cu tabele practice care permit o recunoaştere lesnicioasă a mineralului de studiat.

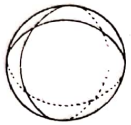
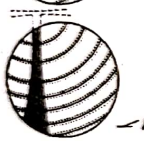
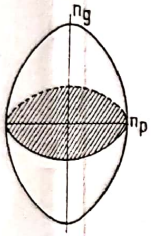
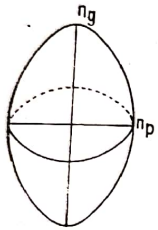
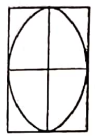
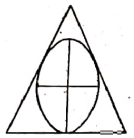
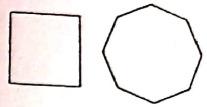
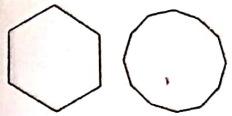
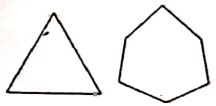
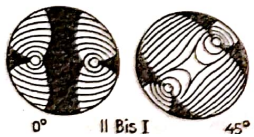
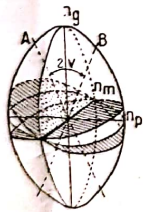
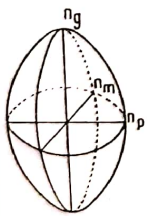
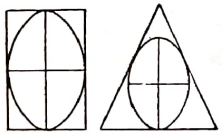
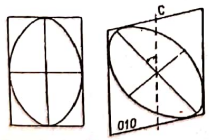
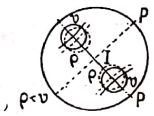
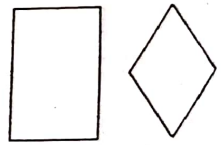
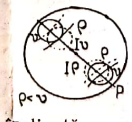
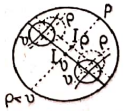
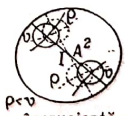
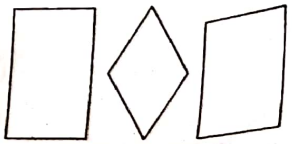
Una din schemele cele mai potrivite în ce priveşte ordinea în care trebuie făcute studiile proprietăţilor optice, în vederea determinării unui mineral, este arătată mai jos.

Această schemă se aplică la determinarea cristalelor, respectiv a mineralelor transparente. În ceea ce priveşte cristalele opace, pentru studiul lor microscopic se întrebuinţează metode bazate pe reflexie, care îşi au aplicaţia mai ales la studiul minereurilor metalice şi al diverselor aliaje şi necesită o aparatură specială.

- Observaţii făcute cu un singur nicol
  1. Refringenţa (indicii de refracţie principali)
  2. Contur, clivaje, spărturi
  3. Incluziuni
  4. Culoarea, pleocroismul
  5. Dimensiuni
- Observaţii făcute între doi nicoli încrucişaţi
  - În lumină paralelă
    6. Recunoaşterea birefringenţei (izotrop, anizotrop)
    7. Studiul extincţiei: poziţia direcţiilor de vibraţie, determinarea lui n'_g şi n'_p, simetria extincţiei, unghiul de extincţie
    8. Semnul alungirii
    9. Măsurarea birefringenţei maxime
    10. Macle
  - În lumină convergentă
    11. Deosebirea mineralelor uniaxe de cele biaxe
    12. Determinarea semnului optic
    13. Poziţia planului axelor optice şi a indicatricei
    14. Unghiul $2V$
    15. Dispersia

Tabela 7

Determinarea sistemului cristalografic cu ajutorul observaţiilor făcute în lumina polarizată (paralelă şi convergentă) între nicolii încrucişaţi pe secţiuni cu contur cristalografic

	Comportarea în lumina polarizată a secţiunilor	Figura de interferenţă	Numărul secţiunilor izotrope şi numărul axelor optice	Simetria optică (indicatricea)	Simetria extincţiilor	Dispersia	Simetria cristalului (elemente caracteristice)	Contururi cristalografice caracteristice	Sistemul cristalografic
Izotrope	Toate secţiunile stinse în timpul unei rotiri de 360°	—	Toate secţiunile izotrope	 Sferă	—	—	Mai multe plane şi axe de simetrie principale		Cubic
Anizotrope — biaxe	stinse continuu, altele alternativ stinse şi luminate de 4 ori în timpul unei rotiri de 360°	⊥ A.O. ⊥ A.O.  ⊥ A.O.	Una 	 Elipsoid de revoluţie	 dreaptă  simetrică	—	O axă de simetrie principală şi Un plan principal de simetrie	 	Pătratic Hexagonal
							Axă de simetrie principală (fără plan principal de simetrie)		Romboedric
Anizotrope — uniaxe		⊥ A.O. 	Două 	 Elipsoid cu trei axe de simetrie	 dreaptă şi simetrică  dreaptă în zona 100/001 oblică, unghi de extincţie	dispersia axelor optice 	şi plane de simetrie principale: Mai multe axe şi plane de simetrie neechivalente		Rombic
						ncţiilor:  înclinată  orizontală  încrucişată	O axă şi un plan de simetrie		Monoclinic

g. Metoda mesei universale a lui E. S. Feodorov

În metoda clasică de studiu optic al mineralelor cristalizate, pentru a putea determina caracteristicile optice ale unui mineral este necesar să se studieze secțiuni subțiri cît mai bine orientate cristalografic sau optic. În practica curentă însă, într-o secțiune subțire de rocă, de exemplu, se întîlnesc numeroase secțiuni dintr-un mineral component orientate la întîmplare, foarte puține secțiuni oferind orientări bune. În această situație nu sîntem totdeauna în fața unor condiții optime pentru a determina cu destulă precizie natura unui mineral.

În ultimul deceniu al secolului trecut (1893—1894), cristalograful E.S. Feodorov a conceput și construit un aparat numit, după numele lui, *platina sau masa universală Feodorov*, cu ajutorul căreia se poate studia o secțiune de mineral în diferite poziții în spațiu (fig. 329).

Masa universală a lui Feodorov permite ca într-o singură secțiune de mineral, oricare i-ar fi orientarea cristalografică, respectiv optică, să se determine forma și caracterul indicatricei sale optice și să se poată fixa poziția în mineral a direcțiilor unei indicatrice în raport cu direcțiile cristalografice ale mineralului (axe de simetrie, clivaje, contururi, macle).

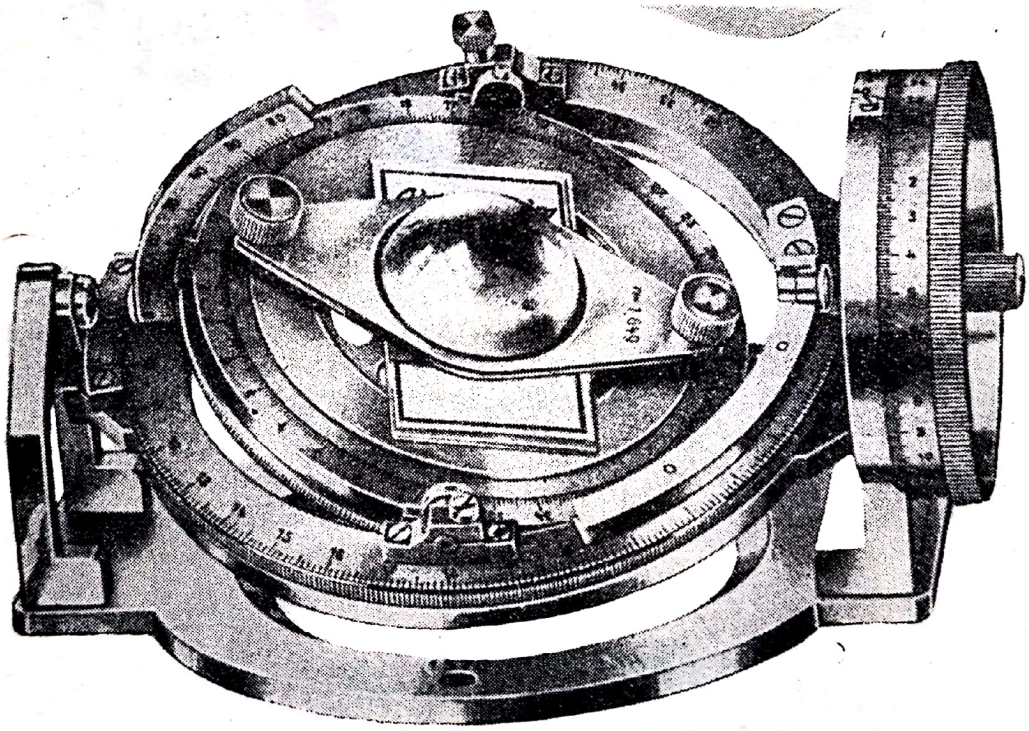


Fig. 329. Masa universală a lui E. S. Feodorov.

Aceasta se poate face numai prin studiul extincțiilor în lumina polarizată paralelă (ortoscop) între nicolii încrucișați, cu obiective slabe, fără folosirea luminii convergente.

Direcțiile de drepte și plane optice și cristalografice dintr-un mineral se proiectează prin polii lor pe o sferă și se caracterizează prin coordonate sferice. Poziția pe sferă a polilor acestor direcții este funcție de compoziția chimică a mineralului de studiat.

Proiectînd stereografic acești poli cu ajutorul rețelei lui Vulf sau a lui Feodorov, se obțin diagrame cu curbe de migrație a polilor în funcție de compoziția chimică a mineralului.

Masa lui Feodorov se compune dintr-un stativ inelar pe care sînt montate trei inele, din care două cu marginile gradate, care pot fi acționate prin patru axe (v. fig. 329, 330).

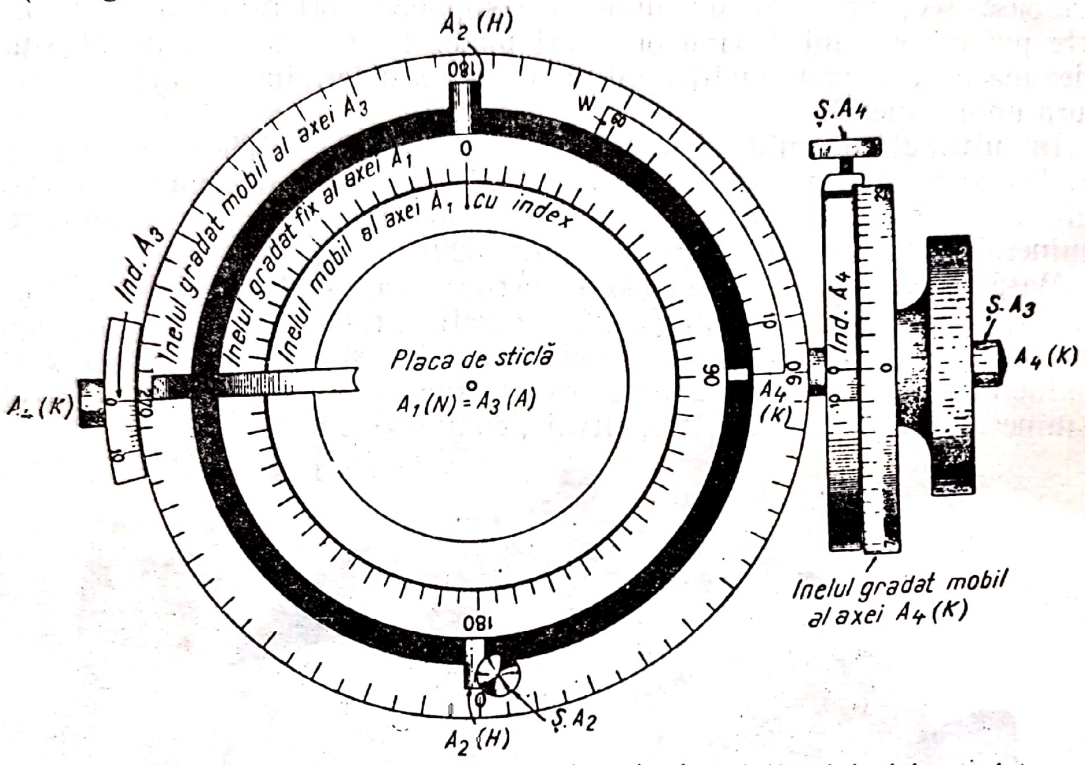


Fig. 330. Schema mesei universale arătînd axele de rotație și inelele gradate corespunzătoare:
$A_1(N)$ — axa normală; $A_2(H)$ — axa orizontală; $A_3(A)$ —axa auxiliară; $A_4(K)$ — axa de control; W — arcele lui Wright; *ind.* — index; $Ş$ — șurub de fixare.

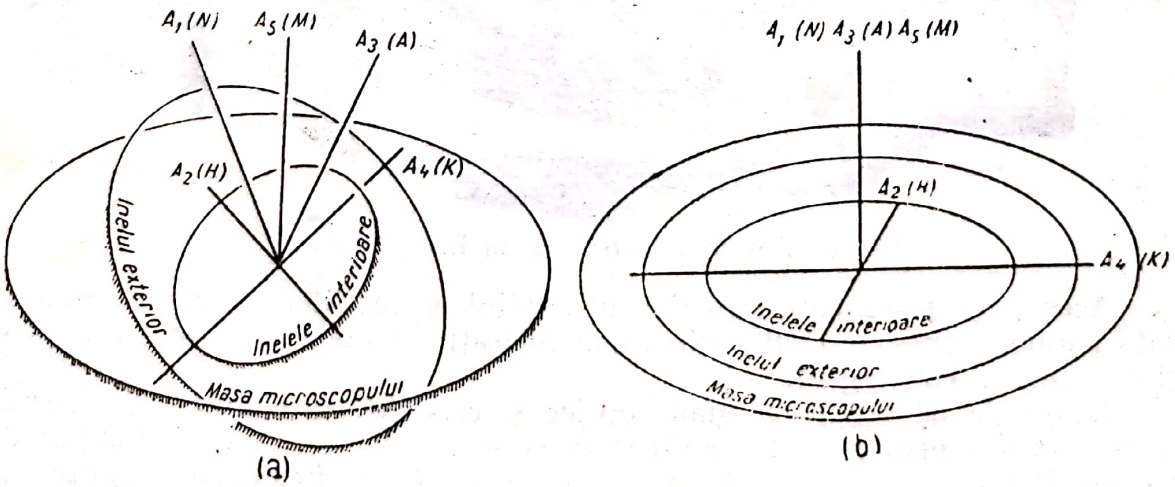


Fig. 331. Reprezentarea schematică a axelor mesei universale și a inelelor corespunzătoare:
a — poziții înclinate; *b* — poziția de plecare.

În inelul interior, cel mai subțire, este montată o placă de sticlă pe care se așază secțiunea de studiat, fixată între două emisfere de sticlă prinse în plăci metalice ce se înșurubează pe acest inel (v. fig. 329).

Placa de sticlă împreună cu secțiunea subțire și emisferele de sticlă se poate roti cu montura sa inelară în jurul unei axe perpendiculare pe secțiune, numită *axa normală*, și care se notează A_1 (sau N). Poziția secțiunii se citește pe gradațiile de pe marginea inelului următor în care este montat inelul cu placa de sticlă.

Secțiunea subțire cu placa de sticlă și ambele inele interioare pot fi înclinate în jurul unei *axe orizontale* ce se află în planul de simetrie al microscopului, paralelă cu firul reticular N—S, și se notează cu A_2 (sau H*); poziția secțiunii de mineral poate fi citită pe două arce gradate mobile, arcele lui Wright, ce se pot ridica în planul perpendicular pe axa A_2. Poziția axei A_1 se schimbă.

O nouă rotire se poate executa în jurul unei *axe auxiliare*, notată A_3 (sau A), perpendiculară pe planul inelului exterior, gradat în sens invers acelor de ceasornic, și care poate fi acționată prin rotirea inelului extern. Citirile se fac pe marginea acestui inel. Prin noua rotire se schimbă pozițiile axelor A_1 și A_2.

În planul inelului exterior și perpendicular pe axa A_2 și pe axa A_3 este o a doua axă orizontală orientată de la dreapta la stînga și care este acționată prin tamburul gradat din dreapta mesei lui Feodorov. Aceasta este *axa de control* A_4 (sau K**). Poziția întregului dispozitiv cu toate axele anterioare este schimbată și se citește pe tamburul gradat.

Fiind montată pe masa microscopului, axa de rotație a acesteia reprezintă o a cincea axă pentru masa lui Feodorov, A_5 (sau M) (fig. 331, *a*).

În poziția de plecare (0°) a mesei lui Feodorov, axele nepereche (A_1, A_3, A_5) coincid și au o poziție verticală, pe cînd axele pereche A_2 și A_4 stau în plan orizontal (fig. 331, *b*).

În această poziție se montează secțiunea subțire de studiat pe placa de sticlă, între două segmente emisferice de sticlă, prin intermediul unui lichid de imersiune refringent, de obicei glicerină, pentru a evita reflexia totală. Emisferele de sticlă au un indice de refracție apropiat de cel al mineralului de studiat și au rolul de a evita refracția razelor de lumină în momentul intrării sau ieșirii lor din lama de mineral.

Pentru studiul plagioclazilor se folosesc emisfere cu $n = 1{,}55$, iar pentru amfiboli și piroxeni cu $n = 1{,}65$—$1{,}70$.

Înainte de a începe lucrul cu masa Feodorov, trebuie să ne convingem că toate axele se întretaie în același punct și că întregul dispozitiv este bine centrat.

Cu ajutorul mesei lui Feodorov se pot face următoarele determinări: simetria optică (felul și caracterul indicatricei), poziția secțiunii în raport cu indicatricea, precizarea poziției planului axelor optice, măsurarea unghiului axelor optice, măsurarea unghiurilor dintre fețe, clivaje, macle și înclinarea acestor plane față de suprafața secțiunii etc.

* De la *Horizontal*
** De la *Kontroll.*

Scanned with OKEN Scanner

Pentru determinarea unui mineral se pune în primul rînd problema definirii indicatricei optice, ceea ce se poate obține foarte ușor cu metoda lui Feodorov, fără ajutorul conoscopului, numai prin studierea extincțiilor secțiunii de mineral.

Pentru înțelegerea metodicii de cercetare s-au confecționat modele didactice simplificate ale mesei universale, modele ale indicatricelor uniaxe pozi-

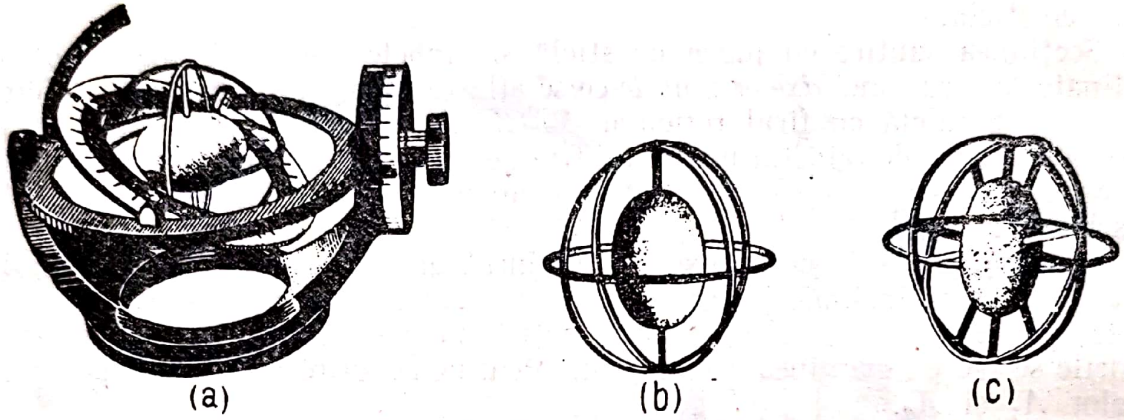


Fig. 332. Model didactic al mesei lui Feodorov:
a — masa universală cu indicatricea uniaxă negativă; *b* — indicatricea uniaxă pozitivă; *c* — indicatricea biaxă.

tive și negative și indicatricei biaxe care se așază în modelul mesei universale (fig. 332).

Urmărind în mod sistematic forma și poziția secțiunilor în indicatrice prin rotirea și înclinarea acesteia în diferite direcții cu ajutorul sistemului de axe al mesei universale, deci implicit urmărind extincțiile acestor secțiuni, ne putem da seama de simetria optică a mineralului în studiu.

Analizînd comportarea secțiunii unui mineral, între nicolii încrucișați, la rotirea mesei microscopului (respectiv a axei $A_1 = N$), întregul sistem fiind în poziție de plecare, cu axele H și K la 0°, pot fi deosebite două cazuri:

a) secțiunea rămîne stinsă (izotropă);
b) secțiunea prezintă două extincții (anizotropă).

Pentru a înțelege metoda de lucru cu acest aparat, se analizează în cele ce urmează, felul cum reacționează secțiunile izotrope și apoi cele anizotrope din diversele simetrii optice prin acționarea măsuței lui Feodorov (tabela 8).

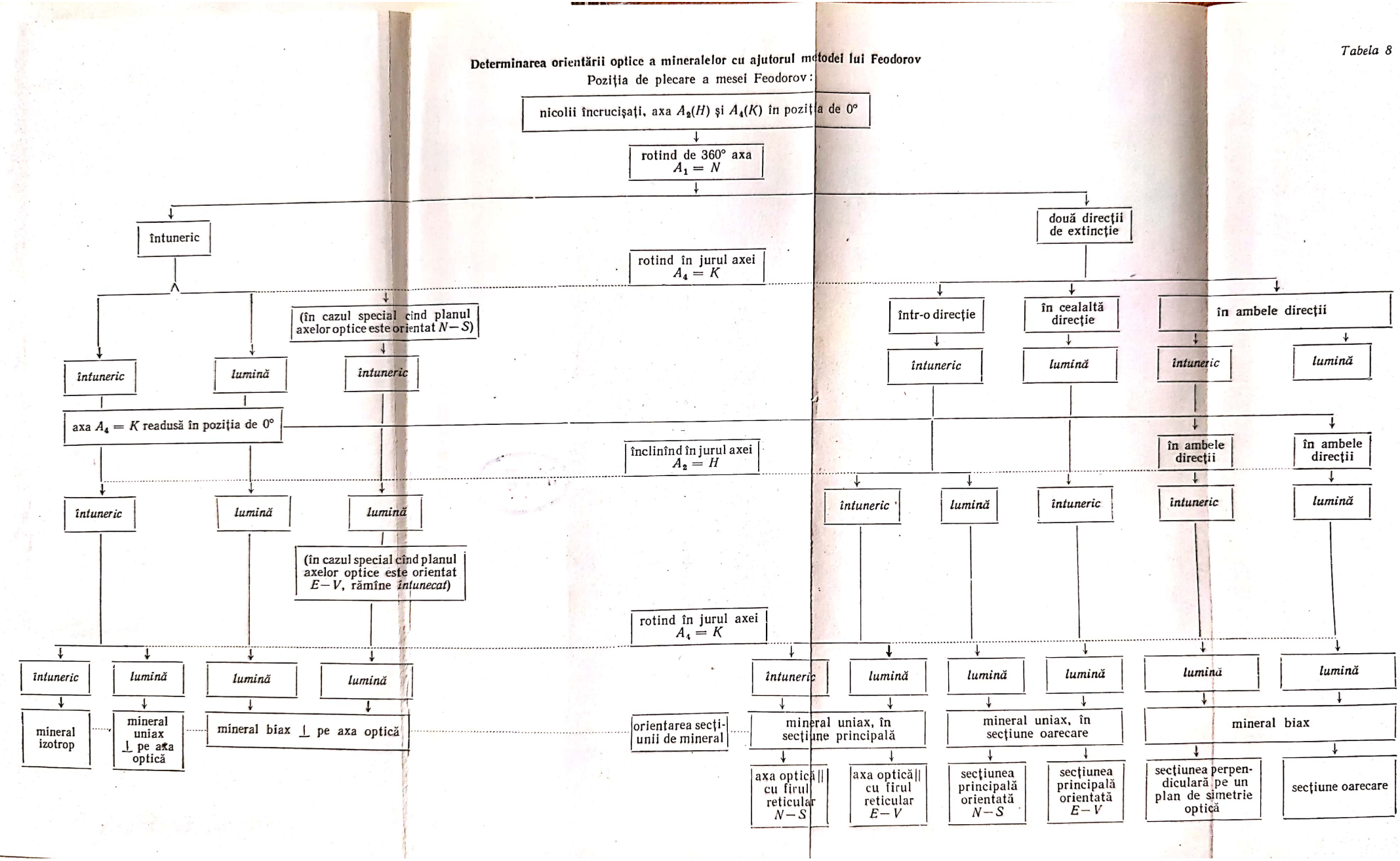
Secțiuni circulare (*izotrope*). În medii izotrope (cristale cu simetrie cubică), în orice poziție a axei normale $A_1(N)$, la orice înclinare a axei orizontale $A_2(H)$ și la orice rotire în jurul axei de control $A_4(K)$, secțiunea corespunzătoare din indicatricea sferică este circulară. În aceste condiții, între nicolii încrucișați secțiunea va fi în permanență stinsă.

În mediile anizotrope uniaxe (cristalele singoniilor medii):

a) o secțiune circulară din indicatrice rămîne stinsă oricum ar fi rotită în jurul axei $A_1(N)$;

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea orientării optice a mineralelor cu ajutorul metodei lui Feodorov



b) dacă se roteşte în jurul axei A_4 (K), secţiunea circulară devine eliptică, cu hemiaxele în poziţie paralelă cu direcţiile de vibraţie ale nicolilor, în consecinţă ea rămîne stinsă (fig. 333);

c) acelaşi rezultat se obţine dacă, după ce secţiunea a fost readusă cu axa A_4 (K) în poziţia 0°, se acţionează axa A_2 (H) spre dreapta sau spre

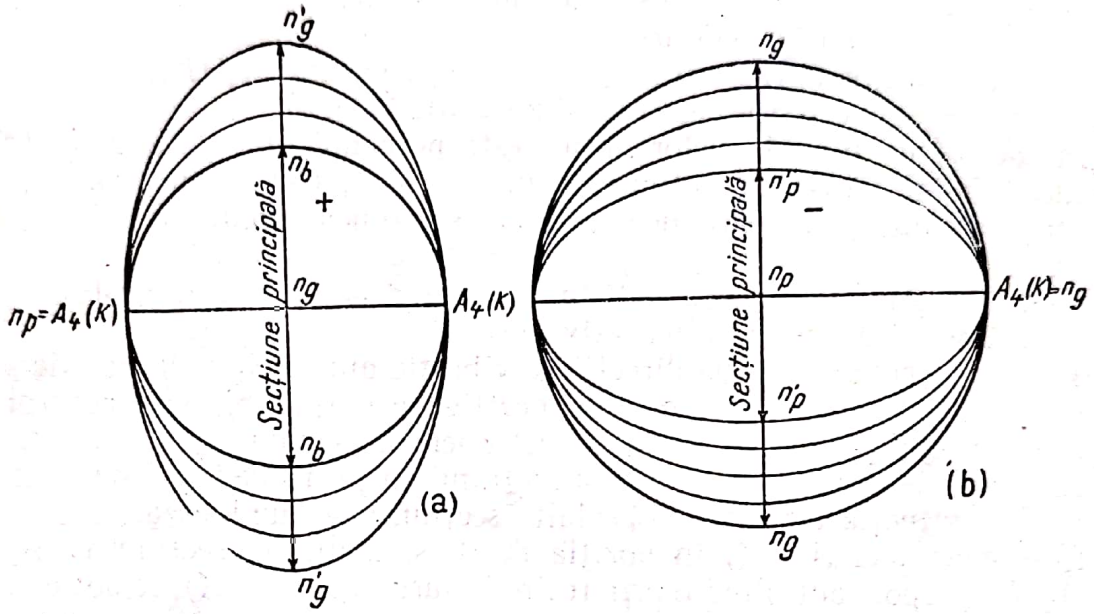


Fig. 333. Secţiune perpendiculară pe axa optică a unui mineral uniax. Acţionarea axei $A_4(K)$, extincţie:
a — cristal pozitiv; *b* — cristal negativ.

stînga; prin acţionarea axelor K şi H, în felul de mai sus hemiaxele elipselor rămîn mereu în planele celor două direcţii de vibraţie ale nicolilor;

d) dacă, după ce se înclină secţiunea în jurul axei A_2 (H), se acţionează din nou axa de control A_4 (K), atunci elipsele iau o poziţie oblică, secţiunea se luminează treptat, devenind birefringentă (fig. 334).

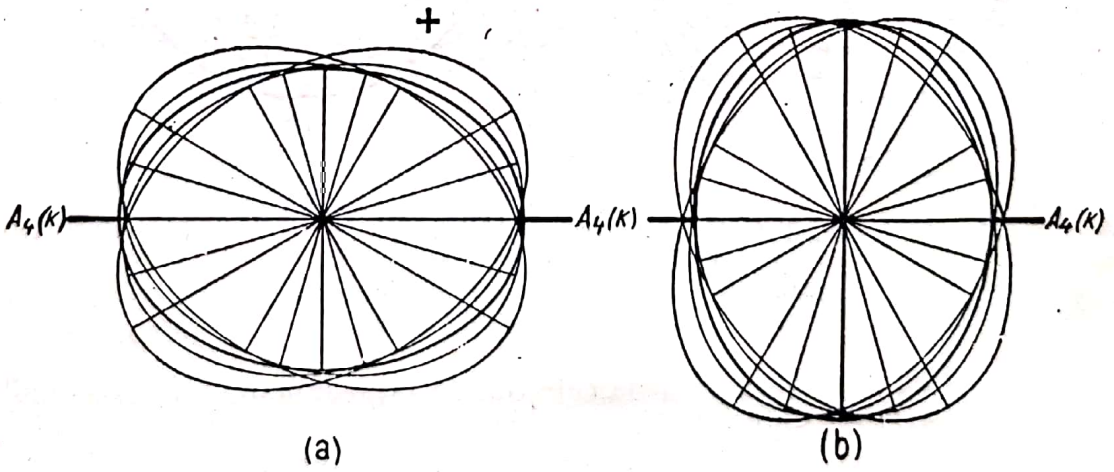


Fig. 334. Secţiune perpendiculară pe axa optică a unui mineral uniax. Înclinare în jurul axei A_2 (H) şi apoi acţionarea axei $A_4(K)$, iluminare:
a — cristal pozitiv; *b* — cristal negativ.

În mediile anizotrope biaxe (cristalele singoniilor inferioare):

a) o secțiune perpendiculară pe una din axele optice, deci circulară, rotită în jurul axei A_1 (*N*) rămîne mereu stinsă;

b) rotind secțiunea în jurul axei A_4 (*K*) se pot ivi două situații:

— planul axelor optice este perpendicular pe axa A_4 (*K*), deci paralel cu axa A_2 (*H*); în acest caz, elipsele avînd hemiaxele paralele cu nicolii, secțiunea rămîne stinsă (fig. 335, *a*);

— planul axelor optice este oblic în raport cu axa A_4 (*K*), atunci, prin acționarea acestei axe, secțiunea se luminează (fig. 335, *b*).

În cazul cînd planul axelor optice este perpendicular pe axa A_4 (*K*) și secțiunea rămîne stinsă, se acționează întîi axa A_1 (*N*), apoi axa A_4 (*K*): secțiunea se luminează, spre deosebire de secțiunea circulară uniaxă, care rămîne stinsă.

Secțiuni eliptice (*anizotrope*). Prin acționarea axei A_1 (*N*), aceste secțiuni se întunecă și se luminează alternativ.

Se aduc pe rînd cele două direcții de vibrație din secțiune în poziție paralelă cu firul reticular *N*—*S*, deci în poziție de extincție, și se controlează cu ajutorul axei A_4 (*K*) dacă aceste extincții persistă sau nu.

În cristalele uniaxe, prin rotirea secțiunii în jurul axei A_4 (*K*), într-una din poziții extincția persistă, în cealaltă secțiunea se luminează.

Readucînd axa A_4 (*K*) în poziția de 0° și înclinînd secțiunea în jurul axei A_2 (*H*) și apoi controlînd-o prin rotire în jurul axei A_4 (*K*), se pot distinge

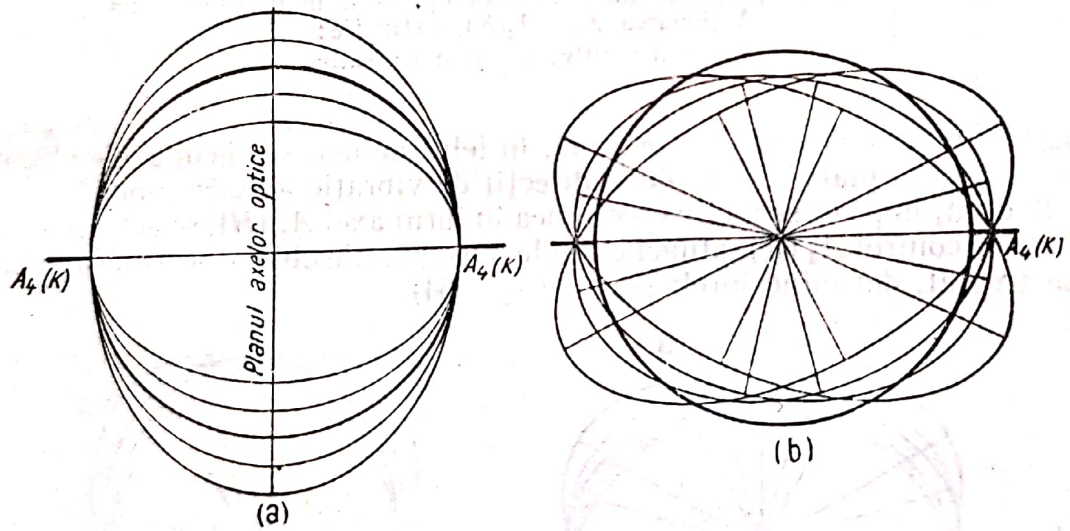


Fig. 335. Secțiune perpendiculară pe una din axele optice ale unui mineral biax. Acționarea axei A_4 (*K*):

a — extincție, dacă planul axelor optice este perpendicular pe această axă; *b* — iluminare, dacă el este în poziție oblică.

secțiunile paralele cu axa optică de cele oblice față de axă, printr-o anumită succesiune de extincții și iluminări (v. tabela 8).

În cristalele biaxe se observă sau persistența extincției în ambele direcții de vibrație, sau iluminarea ei în ambele direcții, comportare care se menține și prin acționarea axei A_2 (*H*), după aducerea axei A_4 (*K*) la 0°, iar prin acționarea ulterioară a axei de control A_4 (*K*) toate pozițiile se luminează.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

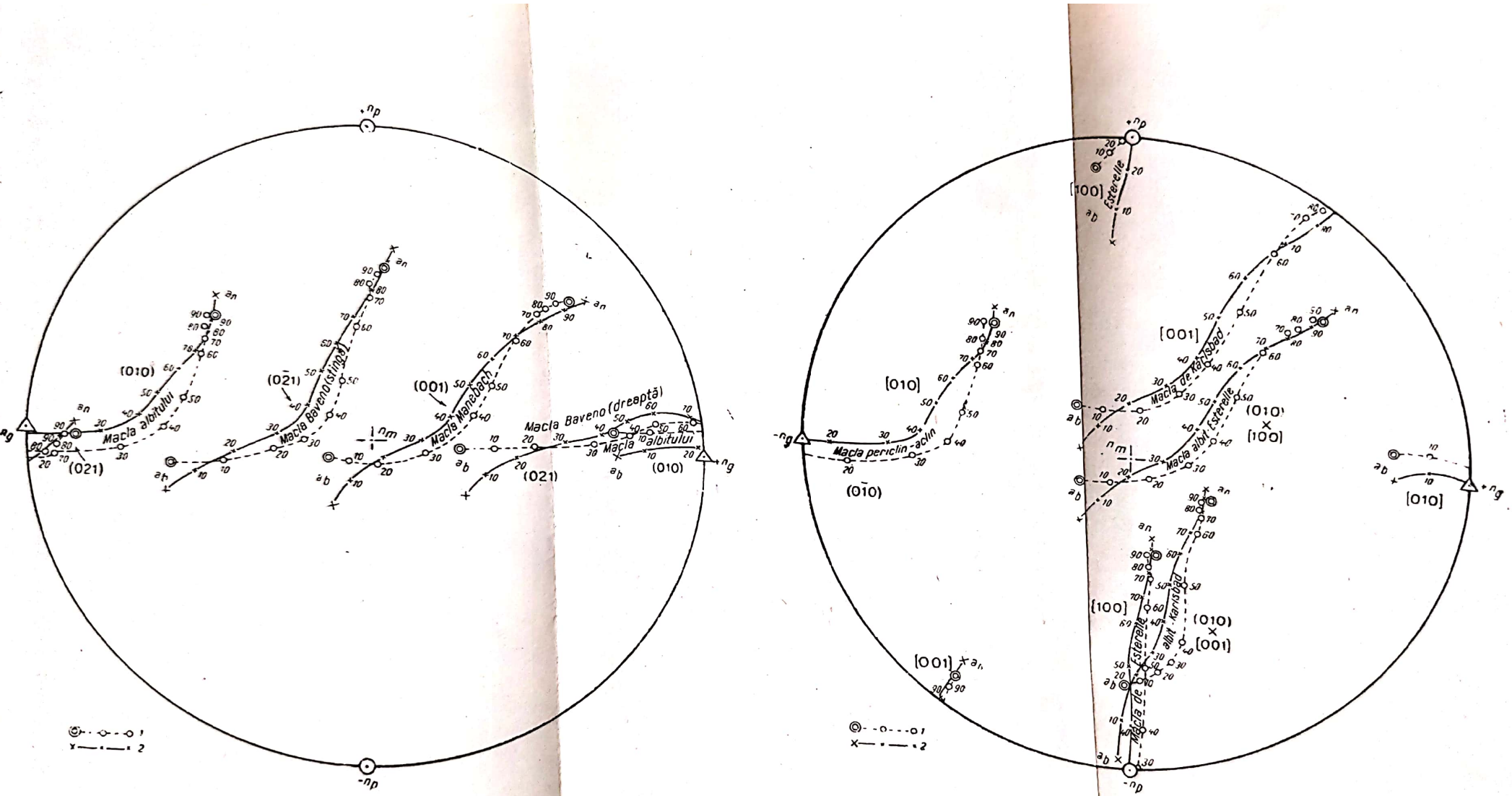


Fig. 336. Migrarea elementelor cristalografice ale diferitelor macle ale seriei plagioclazilor raportată la axele de simetrie ale indicatricei (*după v. d. Kaaden*):
a — stereograma I, variația polilor planelor de mașlă la hemitropiile normale; *b* — stereograma II, variația axelor hemitropiilor paralele și complexe. *1* — curbele de temperatură înaltă; *2* — curbele de temperatură joasă.

În primul caz, secțiunea este perpendiculară pe un plan de simetrie optică (secțiuni principale), în al doilea caz, secțiunea este orientată oricum.

Cu ajutorul metodei lui Feodorov se pot studia mult mai bine mineralele cristalizate, determinîndu-se cu ușurință caracterele lor optice, care sînt un prețios ajutor pentru definirea simetriei lor și chiar a compoziției lor chimice.

Această metodă de studiu este în special foarte mult folosită pentru studiul plagioclazilor, minerale foarte importante pentru cunoașterea și clasificarea rocilor magmatice, în care ei reprezintă un component principal. Pentru determinarea compoziției chimice a plagioclazilor, se măsoară unghiurile de extincție, respectiv poziția direcțiilor de vibrație n'_g și n'_p în momentul extincției în raport cu anumite direcții cristalografice, ca, de exemplu, contururi și clivaje după cei trei pinacoizi, urma planurilor diferitelor tipuri de maclă. Valorile măsurate sînt apoi proiectate în diverse diagrame în care polii corespunzători ai diferiților termeni din seria izomorfă a plagioclazilor se află situați pe curbe din care se poate citi compoziția corespunzătoare în procente de anortit a plagioclazului studiat.

Pentru studiul plagioclazilor formați în condiții de temperatură mai joasă se folosesc curbele întocmite de M. Reinhard, iar pentru plagioclazii de temperaturi înalte se folosesc curbele construite de Al. Köhler. În stereogramele alăturate sînt reproduse ambele serii de curbe. Ele reprezintă migrarea elementelor cristalografice ale diverselor tipuri de maclă ale plagioclazilor raportată la cele trei axe ale elipsoidului optic presupuse fixe — stereograma I pentru hemitropiile normale (fig. 336, *a*) și stereograma II pentru hemitropiile paralele și complexe (fig. 336, *b*).

De asemenea, măsurarea unghiului axelor optice la mineralele biaxe cu ajutorul mesei universale a lui Feodorov oferă date precise pentru diagnosticarea diferitelor minerale silicatice.

h. Polarizația rotatoare

Există o serie de cristale ale căror secțiuni perpendiculare pe axa optică, în loc să fie stinse între nicolii încrucișați, apar luminate, oricît ar fi rotite pe masa microscopului. Pentru a obține extincție completă, analizorul trebuie rotit de un anumit număr de grade la dreapta sau la stînga, ceea ce înseamnă că planul de polarizație al luminii a fost rotit de cristal de același număr de grade. Acesta este fenomenul *polarizației rotatoare*. El a fost observat la unele cristale cubice, în toate direcțiile, și la unele cristale uniaxe și biaxe numai în direcțiile de monorefringență.

Cristalele care prezintă fenomenul polarizației rotatoare se numesc *optic active*. Dintre minerale, numai *cuarțul* și *cinabrul*, ambele hexagonale, sînt optic active.

Polarizația rotatoare poate fi observată cu ușurință într-o placă mai groasă de cuarț, perpendiculară pe axa optică.

În lumina paralelă, între nicolii încrucișați, placa prezintă în lumina albă culori de interferență, iar în lumina monocromatică culoarea corespunzătoare acestei lumini.

Unghiul α de care trebuie rotit analizorul pentru a se obține extincție este în funcție atît de grosimea plăcii studiate, cît și de lungimea de undă a luminii cu care se lucrează. Astfel, o placă de cuarț de 1 mm grosime rotește planul de polarizație al diferitelor radiații din spectru cu următoarele grade: roșu, 12,67°; galben, 21,74°; verde, 27,54°; violet, 51,20°. Unghiul de rotație pentru roșu este deci mai mic decît pentru violet (fig. 337).

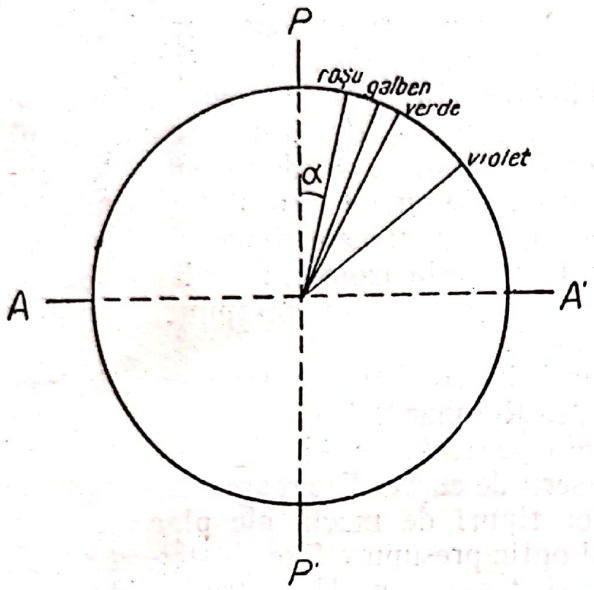


Fig. 337. Rotirea planului de polarizație a diferitelor radiații ale luminii albe de către o placă de cuarț de 1 mm grosime tăiată perpendicular pe axa optică.

De aici rezultă că, dacă se lucrează în lumina albă, nu se va putea obține extincție pentru toate culorile în nici o poziție a analizorului față de polarizor, ci se va obține totdeauna o culoare de interferență complementară celei stinse la o anumită valoare a unghiului α.

La unele plăci de cuarț, analizorul trebuie rotit spre dreapta pentru a obține extincție în lumină monocromatică. În lumina albă se va stinge întîi roșu, apoi treptat toate culorile din spectru pînă la violet, care se stinge mai la urmă, așa încît culorile complementare celor stinse se vor succeda în ordinea: verde, galben, albastru, violet, roșu, adică în ordinea în care sînt în spectru, de la roșu spre albastru. Aceste plăci, care rotesc planul de polarizație a luminii la dreapta, provin de la cristale de cuarț ce prezintă fețe de trapezoedru drept. Ele se numesc *dextrogire*.

La alte plăci de cuarț, care provin din cristale cu fețe de trapezoedru stîng, fenomenul este invers. Ele rotesc planul de polarizație la stînga și sînt *levogire*.

În lumina convergentă, aceleași plăci de cuarț prezintă o figură de interferență asemănătoare cu aceea a cristalelor uniaxe obișnuite, cu singura deosebire că centrul figurii, în interiorul primului inel negru sau primului inel izocromatic, este luminat, lipsind centrul crucii negre. Fenomenele observate în centrul acestei figuri sînt aceleași ca și cele observate în lumina paralelă (fig. 338).

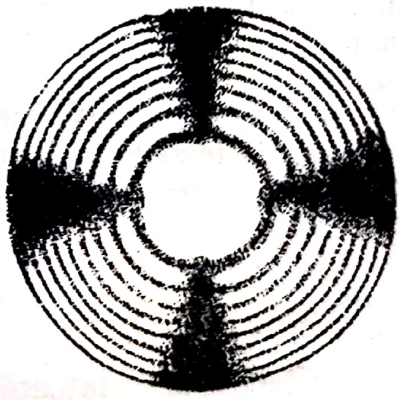


Fig. 338. Figura de interferență dată de o placă groasă de cuarț optic activ într-o secțiune perpendiculară pe o axă optică.

Dacă se suprapun două plăci de cuarț de aceeași grosime, una dextrogiră și alta levogiră, și se studiază în lumina convergentă, se va observa, în centrul figurii de interferență, o spirală izocromatică, numită *spirala lui Airy*. Aceasta este învîrtită spre dreapta sau spre stînga, după cum placa inferioară este dextrogiră sau levogiră (fig. 339).

BIBLIOTECA Centrală Regională IAȘI

Explicarea activității optice. Fresnel a explicat polarizația rotatoare prin ipoteza că, în direcția axei optice, la mineralele optic active, lumina este descompusă în două raze polarizate circular, ce se propagă cu viteze diferite în sensuri opuse. La ieșirea din cristal, cele două raze vor prezenta o diferență de fază și vor interfera, reunindu-se într-o rază polarizată liniar, dar al cărei plan de polarizație, respectiv de vibrație, nu mai coincide cu acela al razei incidente (fig. 340). Dacă raza ce se propagă circular în sensul acelor de ceasornic (dreapta) are o viteză de propagare mai mare ca raza ce se propagă circular spre stînga, atunci, la reunirea lor, planul de polarizație este rotit spre dreapta și invers (birefringența circulară).

Fig. 339. Spirala lui Airy.

Polarizația rotatoare a fost observată la unele substanțe numai în stare cristalizată, la altele, atît în stare cristalizată cît și în stare lichidă, și, în fine, la o a treia categorie de substanțe, numai în stare de soluție.

La cristale, polarizația rotatoare, nefiind un fenomen centrosimetric, se datorește structurii interne, și anume unui aranjament spiral al atomilor în rețea. Într-adevăr, optic active pot fi acele cristale care posedă o simetrie holoaxă, cu forme corelate enantiomorfe, drepte și stîngi, și a căror rețea prezintă axe de simetrie elicoidală, cum este cazul la cuarț, precum și cristalele a patru clase de simetrie necentrate, cu plane de simetrie și cu axe de inversiune, care nu au axe elicoidale, dar prezintă o dispoziție spirală într-o direcție oarecare în rețea, cum este, de exemplu, la cloratul de sodiu. Explicația aceasta este confirmată de o experiență a lui Reusch, care a obținut fenomene de polarizație rotatoare, ca la cuarț, suprapunînd în dispoziție spirală, într-un anumit sens de rotație, la 120° una de alta, o serie de lamele subțiri de mică, optic inactivă. Din această experiență s-a inspirat Sohncke în construirea sistemelor sale de puncte cu axe elicoidale. În total sînt 15 clase de simetrie ale căror cristale pot roti planul de polarizație al luminii.

$$A_1,\ A^2,\ A^3,\ A^4,\ A^6,$$

$$3A^2,\ A^3 3A^2,\ A^4 4A^2,\ A^6 6A^2,$$

$$3A^2 4A^3,\ 3A^4 4A^3 6A^2,$$

$$A_4^2,\ A_4^2 2A^2 2P',\ P,\ A^2 2P.$$

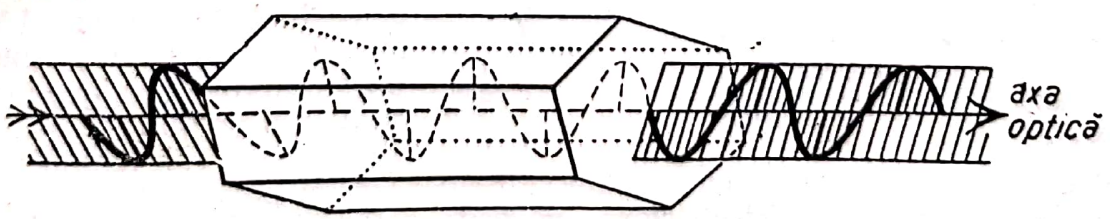


Fig. 340. Rotirea planului de vibrație a luminii polarizate în trecerea printr-un cristal de cuarț, în direcția axei optice.

Scanned with OKEN Scanner

Între minerale, optic active sînt cuarțul și cinabrul. Se cunosc însă multe substanțe cristalizate, mai ales compuși organici, care rotesc planul de polarizație a luminii, ca, de exemplu: cloratul de sodiu (cubic,) sulfatul de stricnină (pătratic), zahărul de trestie (monoclinic) etc.

La substanțele care „rotesc", mai ales în stare de soluție, cauza activității optice nu mai poate fi structura cristalină, distrusă prin dizolvare, ci trebuie căutată în structura asimetrică a moleculei lor chimice. Acestea sînt, toate, substanțe organice.

Pasteur (1848) explica activitatea optică a soluțiilor apoase ale acizilor tartrici levogir și dextrogir printr-un aranjament enantiomorf al atomilor în moleculele celor doi acizi și a arătat că sărurile lor cristalizează în forme nesuperpozabile, ele înseși fiind optic active. Acidul racemic, deși are aceeași formulă chimică, este inactiv, structura moleculei chimice fiind simetrică în raport cu un plan.

Reluînd și dezvoltînd ideile lui Pasteur în cercetările lor, Van't Hoff și Le Bel (1874) au arătat că hidrocarburile optic active au în structura lor moleculară un „atom de carbon asimetric", care este saturat cu patru atomi sau patru radicali diferiți, așezați în colțurile unui tetraedru în jurul unui atom de carbon situat în centrul tetraedrului (fig. 341). Aranjamentul poate varia, dînd naștere la compuși izomeri. La substanțele optic active structurile moleculare ale acestor izomeri sînt enantiomorfe. Prin descoperirile lor în studiul activității optice a substanțelor organice ei au pus bazele unui domeniu nou în chimie: *stereochimia*.

Activitatea optică își găsește aplicație practică la determinarea concentrației soluțiilor de zahăr cu ajutorul unui aparat numit zaharimetru, în care se află plăci de cuarț optic active.

Microscopul electronic. Pentru studiul celor mai fine cristale ce nu mai pot fi observate cu microscoapele optice, se folosește microscopul electronic. Experiența a arătat că fasciculele de electroni se prezintă, în anumite fenomene, cu proprietăți asemănătoare cu acelea ale unor radiații de aceeași materie ca și lumina, dar cu lungimi de undă mult mai mici, cu atît mai mici cu cît diferența de potențial sub care au fost accelerați electronii e mai mare. Aceste lungimi de undă sînt de același ordin de mărime ca și cele ale radiațiilor X, deci de ordinul de mărime al angstromului, pînă la sutimi de angstrom (de o mie pînă la de o sută de mii de ori mai mici decît cele ale luminii). Fasciculele electronice pot suferi abateri din calea lor (reflexii și refracții) în urma acțiunii unor cîmpuri electrice sau magnetice. Pot fi construite astfel piese care pentru fasciculele electronice joacă același rol pe care-l joacă pentru radiațiile luminoase oglinzile, lentilele sau prismele. Prin asamblarea conve-

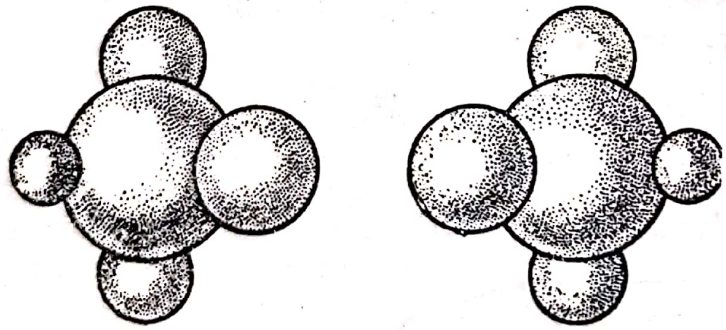


Fig. 341. Molecule enantiomorfe cu atomi de carbon asimetrici.

Scanned with OKEN Scanner

nabilă a unor lentile electronice se pot realiza instrumente care joacă un rol asemănător cu acela al microscoapelor. Fasciculul de electroni emis de o sursă convenabilă și accelerat de un cîmp electric e trimis de un condensor electronic asupra preparatului de cercetat. Un sistem de lentile electronice, care îndeplinesc rolul de obiectiv și de ocular, concentrează apoi fasciculul pe o placă fotografică pe care se înregistrează imaginea obiectului.

Fig. 342. Minerale argiloase văzute la microscopul electronic:
a — caolinit de Cetlice (Karlovy Vary, R.S.C.; 29.400x); *b* — halloysit (Baia-Mare; 38.800 x).

Puterea separatoare a unui microscop este cu atît mai bună, adică distanța minimă dintre două puncte care mai pot fi văzute separat unul de altul cu atît mai mică, cu cît lungimea de undă a radiației folosite în observare este mai mică. Puterea separatoare a microscoapelor electronice este de la 100 pînă la 1 000 de ori mai mare decît aceea a microscoapelor optice uzuale și deci imaginile pot fi mult mărite în același raport. Se pot studia astfel particule de dimensiuni foarte mici, sub o zecime de micron și chiar sub zece milimicroni. În felul acesta pot fi studiate și fotografiate mineralele lamelare din argile și soluri — caolinit (fig. 342), montmorillonit etc. — , minerale fibroase (azbest) etc.

1. Studiul microscopic al mineralelor opace

Lamele subțiri de minerale metalifere, în special minereurile metalice, cum sînt: sulfurile, arseniurile, antimoniurile metalice și unii oxizi, ca: magnetitul, hematitul, cromitul etc. nu sînt transparente nici chiar la grosimi foarte mici, de cîteva sutimi de milimetri (20—25 μ). Aceste minerale fiind opace, ele nu pot fi studiate decît în lumină reflectată cu ajutorul unui microscop metalografic sau cu ajutorul microscopului polarizant căruia i se adaptează între obiectiv și analizor un „opac-iluminator", care transmite lumina reflectată pe obiectul de studiat prin intermediul unei oglinzi sau a unei prisme cu reflexie totală (fig. 343 și 344).

Scanned with OKEN Scanner

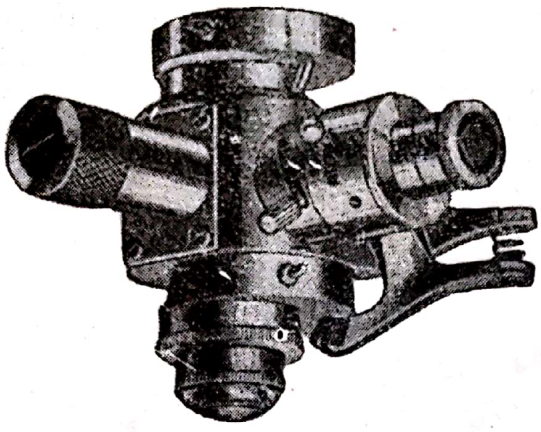


Fig. 343. Opac-iluminator.

Opac-iluminatorul cuprinde un nicol care polarizează lumina și care poate fi rotit, pentru studiul cu nicolii încrucișați.

Mineralul opac se pregătește pentru studiu în felul următor: se prepară o suprafață perfect netedă fără crăpături și fără goluri, care se șlefuiește cu discuri de carborundum, cu hîrtie de șmirghel sau alte abrazive fine, apoi se lustruiește cu ajutorul unui disc polizor acoperit cu diverse postavuri sau flanele îmbibate cu pulberi de lustruit foarte fine, cum sînt alumina (Al_2O_3) și mai ales magnezia usta (MgO), și care se rotește cu un anumit număr de ture pe minut. Suprafața lustruită se tratează cu multă grijă, pentru a putea obține o oglindă reflectantă cît mai perfectă.

Preparatul se fixează în plastilină pe o lamă de sticlă cu ajutorul unei prese speciale de mînă și se așază pe masa microscopului, care se ridică și se coboară după nevoie, pentru punere la punct.

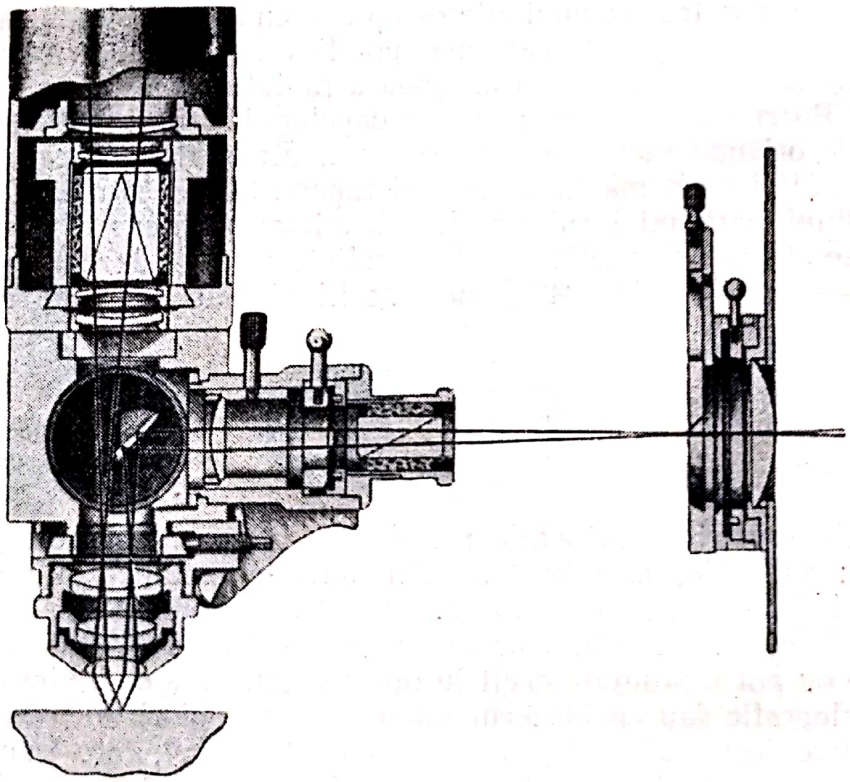


Fig. 344. Mersul razelor prin opac-iluminator.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda de studiu a suprafeţelor lustruite ale mineralelor opace în lumină reflectată naturală şi polarizată se numeşte *calcografie** şi înseamnă descrierea minereurilor; ea a fost introdusă doar de vreo patruzeci de ani în cercetarea mineralelor metalifere.

Ea se deosebeşte de aceea folosită la determinarea mineralelor transparente. Lumina trimisă de o puternică sursă cade perpendicular pe suprafaţa lustruită şi este reflectată în obiectiv şi analizor.

Cu microscopul calcografic se determină puterea reflectătoare şi culoarea mineralului, pleocroismul de reflexie sau bireflexia; se observă în plus efectele de anizotropie şi reflexele interne şi caracterele structurale ale cristalelor, ca, de exemplu: lamele de maclă, structuri zonare, deformaţii mecanice, incluziuni etc.

a) Cu *un singur nicol* se studiază puterea reflectătoare, culoarea şi bireflexia.

Puterea reflectătoare este raportul între intensitatea luminoasă reflectată şi intensitatea incidentă:

$$R = \frac{I_r}{I_i}.$$

La mineralele cubice transparente, ea depinde de indicele de refracţie n:

$$R = \frac{I_r}{I_i} = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2,$$

iar dacă mineralul este opac, ea mai depinde şi de coeficientul de absorbţie k**:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}.$$

La mineralele anizotrope puterea reflectătoare variază cu direcţia fiind deci în dependenţă şi de azimuturile celor două vibraţii din cristal în raport cu direcţiile polarizorului.

La fiecare rotire de la 0 a mesei microscopului apar alternativ valori extreme pentru intensitatea luminii reflectate care sînt reflexiile *uniradiale* ale suprafeţei lustruite, R_1 şi R_2.

Diferenţa lor cea mai mare:

$$\Delta R = R_1 - R_2$$

se numeşte *bireflexie*, adică pleocroismul de reflexie şi arată variaţia puterii reflectătoare cu direcţia.

Într-o secţiune lustruită, studiată în lumina polarizată fără analizor, se observă la rotaţia preparatului variaţii ale intensităţii luminii reflectate.

---

* Χαλκός — minereu, aramă; γράφει — a scrie, a zugrăvi.

** Semnificaţia coeficientului de absorbţie rezultă din scăderea intensităţii luminii I_0 care străbate medii absorbante conform formulei:

$$I = I_0 \cdot e^{-4\pi \frac{l}{\lambda} k^2}$$

în care l este drumul străbătut de lumină în preparat.

Aceste efecte pot fi văzute direct la grafit, molibdenit, covelină etc. Pentru majoritatea mineralelor metalice aceste diferenţe sînt prea mici şi nu pot fi apreciate prin rotirea preparatului, ci numai la contactul granulelor cu orientări diferite, ca, de exemplu, la burnonit.

Semisuma reflexiilor uniradiale:

$$\bar{R} = \frac{1}{2}(R_1 + R_2)$$

reprezintă puterea reflectătoare în general.

Puterea reflectătoare se măsoară fără analizor, numai cu nicolul polarizor, care este adus în poziţie de 45°. Bireflexia şi reflexiile uniradiale se măsoară numai în poziţie de 0° şi 90° a polarizorului.

Pentru aceste măsurători se foloseşte un microfotometru sau o celulă fotoelectrică.

Culoarea mineralelor metalice în secţiuni lustruite este mai adesea albă, în diverse tonuri. Unele minerale prezintă însă culori caracteristice, ca, de exemplu, albăstrui (calcosina), roşietice (cuprul), galbene (calcopirita), brune (pirotina), verzui (tetraedritele) etc. Culoarea mineralelor metalice în lumină albă se datoreşte radiaţiei cel mai puternic reflectate care domină celelalte radiaţii şi faptului că reflexia radiaţiilor luminii albe poate fi puternic selectivă, ceea ce se datoreşte variaţiei capacităţii de reflexie cu lungimea de undă.

Dacă lumina reflectată este albăstruie înseamnă că puterea reflectătoare este mai mare pentru albastru decît pentru roşu; este cazul dispersiei normale pentru care indicele de refracţie şi indicele de absorbţie sînt mai mari pentru albastru decît pentru roşu. Se ia de obicei ca termen de comparaţie culoarea albă a galenei.

b) Între *nicolii încrucişaţi* se pot observa la mineralele opace efecte de anizotropie şi reflexe interne.

Cristalele izotrope, ca de altfel şi secţiunile perpendiculare pe o axă optică, se arată totdeauna întunecate în diversele poziţii ale mesei microscopului, pe cînd cristalele anizotrope prezintă, la o rotire completă de 360°, de patru ori luminozitate minimă, respectiv obscuritate sau iluminare maximă în două culori ce se succed la intervale de 90°. Pentru observarea corectă şi univocă a anizotropiei este necesar ca orientarea nicolilor să fie riguros încrucişată şi direcţiile lor de vibraţie riguros paralele şi perpendiculare pe planul principal de incidenţă a luminii în prisma reflectoare.

Clivajele, contururile granulelor, precum şi urmele de şlefuit pot fi scoase în evidenţă dacă sînt perpendiculare pe faţa şlefuită, printr-o iluminare evidentă la fiecare 180° de rotire.

Cîteodată se observă în mineralul şlefuit *reflexe interne*, *colorate*, ce apar mai ales la marginea granulelor de cristale pe clivaje şi spărturi, între nicolii încrucişaţi. Ele sînt de obicei roşii sau brune. De exemplu: cromitul, ilmenitul, tetraedritul, mineralele de argint.

Caracterele structurale ale mineralelor opace ies adesea foarte bine în evidenţă printr-o scurtă tratare cu reactivi corosivi. Apar lamele de maclă, structuri zonare, cataclaze, conturul şi orientarea granulelor, concreşteri între minerale, plane de translaţie etc.

Scanned with OKEN Scanner

Studiul calcografic al mineralelor opace este foarte important, pe de o parte, pentru determinarea mineralelor opace și stabilirea paragenezei și elucidarea genezei lor și, pe de altă parte, pentru cunoașterea dimensiunilor granulației și modului de concreștere a mineralelor opace, elemente caracteristice și foarte prețioase pentru rezolvarea problemelor de preparare, în vederea valorificării economice în uzinele de preparare mecanică, metalurgică sau siderurgică a minereurilor complexe, constituite din diferite minerale.

6. Proprietăți optice macroscopice

Cu ochiul liber se mai pot observa la numeroase minerale o serie de fenomene optice caracteristice, a căror cunoaștere servește la diagnosticarea mineralelor. Astfel sînt: culoarea, transparența, luciul, luminescența.

Culoarea mineralelor este una din proprietățile cele mai caracteristice ale mineralelor. Ea se datorește unor cauze complexe legate de absorbția selectivă a unor radiații monocromatice din spectrul luminii albe, pe de o parte, și de cauze de ordin chimic, structural sau mecanic, pe de altă parte.

a) Unele minerale prezintă culori proprii datorită structurii lor interne. Aceste minerale se numesc *idiocromatice*. Cauza care produce culoarea acestor minerale este de cele mai multe ori prezența unui element chimic colorant în compoziția lor, care se numește *cromofor* sau *cromatofor*. Elementele chimice care provoacă colorație sînt elementele din familia fierului Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, precum și W, Mo, U, Cu și pămînturile rare.

Cel mai important colorant este cromul care, prin prezența sa sub formă de oxid Cr_2O_3 în cantități de cîteva procente sau chiar zeci de procente, provoacă culoarea verde la granatul de crom (uwarowit); violetă, a kämmererit, sau chiar roșie, la pirop. Problema este însă mai complicată, întrucît chiar în cantități neînsemnate, în amestec izomorf, Cr_2O_3 dă culoarea verde a smaragdului, pe cînd ionul $(CrO_4)^{2}$ produce culori galbene, iar cînd este asociat cu cationi puternic polarizanți dă culoarea roșie-portocalie, ca la crocoit ($PbCrO_4$).

Alteori, culoarea idiocromatică se datorește unor schimbări în structura însăși a rețelei cristaline a mineralului și a schimbării stării electrostatice a ionilor constituenți. Așa este cazul cu sarea gemă (NaCl), colorată în albastru prin prezența unor atomi neutri de sodiu ieșiți din legăturile reticulare și neutralizați prin adiționare de electroni în învelișul ionic, stare provocată prin acțiunea unor substanțe radioactive prin emitere de radiații γ, fapt ce a putut fi reprodus și experimental.

Unele minerale idiocromatice își datorează culoarea prezenței în spațiile goale ale rețelei lor a unor ioni sau grupe de ioni infiltrați suplimentar, cum sînt, de exemplu, ionii de Cl^{1-}, $(SO_4)^{2-}$, la mineralele sodalit și lazurit, colorate în albastru.

b) Adesea, același mineral poate prezenta culori diferite, cum este, de exemplu, cuarțul care poate fi incolor (cristal de stîncă) și violet (ametist), roz sau brun, galben auriu (citrin), fumuriu, negru (morion), alb-lăptos etc. De cele mai multe ori aceste culori se datoresc unor amestecuri mecanice de substanțe străine care n-au nici o legătură cu compoziția mineralului-gazdă,

Scanned with OKEN Scanner

cum sînt: oxizii şi hidroxizii de fier sau de mangan, sulfuri, carbonaţi, substanţe organice etc., şi care au fost incorporate în timpul creşterii în diferite stări de dispersie uneori foarte fină, coloidală, alteori mai puţin fină, chiar sub formă de incluziuni vizibile cu ochiul liber. Astfel de minerale se spune că sînt *alocromatice*.

Majoritatea pietrelor preţioase şi semipreţioase sînt alocromatice.

c) În fine, la unele minerale se mai observă o coloraţie falsă, *pseudocromatism*, care n-are nimic de-a face cu natura mineralului, care se observă sub forma de jocuri de culori, irizaţii în toate culorile curcubeului, ce se datoresc interferenţei luminii provocate de reflexii interne pe plane de clivaj, suprafeţe de incluziuni sau de pelicule superficiale etc.

Astfel, menţionăm reflexele albăstrui-verzui date de incluziunile de ilmenit de pe clivajele labradoritului, irizaţiile de pe suprafaţa limonitelor colomorfe (glaskopf) şi a cristalelor de bornit, calcopirită, calcozină, hematit, antimonit etc.

d) *Culoarea urmei* lăsate de un mineral prin frecarea lui de suprafaţa mată a unei plăci sau a unui creion de porţelan este un diagnostic foarte bun pentru mineralele opace şi cele semitransparente puternic colorate. Aceasta este de fapt culoarea mineralului în stare de pulbere care coincide cu culoarea mineralului însuşi, ca, de exemplu, la cinabru sau la magnetit. La unele minerale însă culoarea urmei diferă de aceea a mineralului, ca, de exemplu, la pirită, a cărei urmă are culoarea neagră, deşi mineralul este colorat în galben ca alama.

La fel se poate vorbi şi despre culoarea mineralelor în mase compacte şi culoarea mineralelor pulverulente, care uneori sînt aceleaşi, cum este cazul la malachit, sau pot fi şi diferite, cum e cazul limonitului, care în masă compactă e negru şi în stare de pulbere (de ocru) este galben-brun, sau a hematitului, care este negru în stare cristalizată şi roşu în stare de ocru.

Transparenţa mineralelor. Prin absorbţia uniformă a unei părţi a radiaţiilor spectrului luminii albe, ce se transformă în alte forme de energie, ca, de exemplu, în căldură, se produce o slăbire a intensităţii luminii incidente prin cristale.

Raportul între intensitatea razelor de lumină incidente (I_0) şi intensitatea luminii rămase în urma procesului de absorbţie (I) reprezintă coeficientul de transparenţă al mineralului pentru unitatea de grosime (1 cm),

$$a = I : I_0.$$

Dacă a este egal cu 0, mineralul este opac, netransparent; acesta devine treptat mai transparent cu cît valoarea lui a creşte, fiind cu totul transparent, „clar ca apa", pentru valoarea lui $a = 1$.

Dacă mineralele transparente apar sub formă de agregate de granule mici, atunci, din cauza repetatelor reflexii prin numeroase granule, lumina se dispersează şi agregatul mineral apare netransparent, şi dacă absorbţia este neînsemnată, mineralul apare alb lăptos, cum este, de exemplu, marmura formată din agregate de granule de calcit.

Luciul mineralelor. Luciul mineralelor se observă prin reflexie. El depinde de indicii de refracţie şi de coeficientul de absorbţie al mineralului, pe de o parte, şi de constituţia (netezimea) suprafeţei reflectante, pe de alta.

Scanned with OKEN Scanner

Gradul de intensitate a luciului mineralelor poate fi exprimat prin noţiunea de putere de reflexie sau indice de reflexie R a cărui variaţie în raport cu indicele de refracţie n poate fi reprezentat prin curba din figura 345 în care sînt înscrise şi calităţile luciului. Exemple:

luciul sticlos apare la mineralele cu $n = 1{,}3 — 1{,}9$, ca, de exemplu: gheaţă, criolit, fluorină, cuarţ, diverse săruri oxigenate şi granaţi;

luciul adamantin, la mineralele cu $n = 1{,}9 — 2{,}6$, ca: zircon, casiterit, blendă, diamant, rutil;

luciul semimetalic, la mineralele transparente şi semitransparente cu $n = 2{,}6 — 3$, ca: alabandin, cuprit, cinabru, hematit;

luciul metalic la minerale cu $n > 3$, cum sînt: piroluzit, molibdenit, antimonit, galenă, calcopirită, pirită, bismut etc.

Indice foarte ridicat de reflexie arată şi unele metale native, ca: argintul, aurul, cuprul, al căror n este mai mic decît 1.

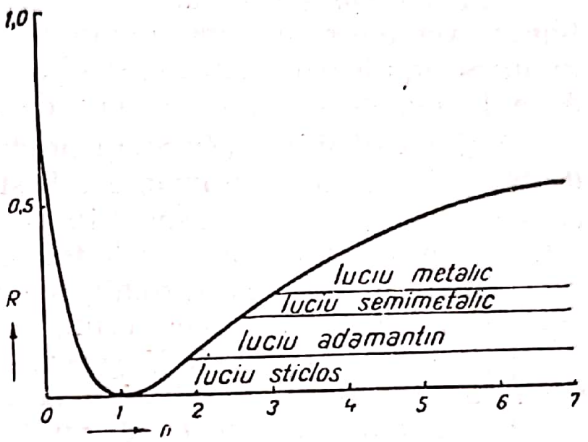


Fig. 345. Dependenţa luciului mineralelor, exprimat prin indicele de reflexie (R), de indicele de refracţie (n).

Asterismul. La unele minerale se observă prin transparenţă o figură luminoasă în formă de steluţă cu mai multe braţe (3, 4, 6 etc.), datorită tot unor reflexii şi refracţii interne pe incluziuni fine, goluri şi canale capilare umplute cu aer, ordonate într-o anumită simetrie. Astfel, se observă asterismul în formă de steluţă la safir în direcţia axei principale, la biotitele cu sagenit prin transparenţa unor foiţe subţiri, sau sub formă de pupilă — ochi de tigru, ochi de pisică — la cuarţuri cu incluziuni fine de azbest orientate paralel sau de crocidolit. Astfel de figuri luminoase apar prin reflexie şi în figurile de coroziune.

Luminescenţa. Unele minerale, iradiate cu lumină solară vizibilă şi mai ales cu raze ultraviolete sau cu alte radiaţii cu lungime de undă scurtă, emit energie radiantă cu lungime de undă mai lungă sub formă de lumină sau sub formă de radiaţii invizibile.

Fenomenul se observă în întuneric, se numeşte luminescenţă sau emisiune de lumină rece şi se explică prin transformarea în energie luminoasă vizibilă a altor forme de energie: calorică, mecanică, electrică, actinică, chimică, care acţionează asupra reţelelor cristaline, provocînd tulburări temporare în echilibrul lor electrostatic.

La unele minerale, luminescenţa este legată de prezenţa chiar şi în cantităţi foarte mici a unor elemente străine, întrucît la mineralele lipsite de aceste amestecuri fenomenul de luminescenţă nu se produce.

Fenomenul este complex şi se observă la cristale cu deranjamente reticulare provocate fie prin introducerea unor atomi străini în reţea (ca, de exemplu, la unele cristale mixte), fie prin deplasarea unor atomi din poziţia lor

Scanned with OKEN Scanner

regulată într-o poziţie intermediară în reţea. După cauzele care o produc, se disting mai multe feluri de fenomene luminescente.

Prin acţiunea radiaţiilor luminoase se produc fenomene de *fotoluminescenţă*. În această categorie de fenomene luminescente se face distincţie între *fluorescenţă* şi *fosforescenţă*, după cum efectul luminescent încetează o dată cu iradierea sau mai subzistă cîtva timp, chiar şi numai fracţiuni de secundă, după încetarea acţiunii iradiante.

Fluorescenţa a fost descoperită la unele varietăţi de fluorină care dau o lumină verzuie prin transparenţă şi coloraţia violetă prin reflexie. Efecte de luminescenţă foarte frumoase se obţin prin iradiere cu raze ultraviolete produse de o lampă de cuarţ cu vapori de mercur.

Astfel willemitul (Zn_2SiO_4) produce culori vii galbene-verzui, scheelitul ($CaWO_4$) luminează în nuanţe albastre, diamantul prezintă culori albastre palide sau galbene-verzui, sodalitul emite raze portocalii, smaragdele luminează verzui, topazele portocaliu, calcitul roz-roşiatic, mica uraniferă (tornbernitul) verde-intens, chihlimbarul romînesc culori frumoase în nuanţe albastre şi violete etc. Fenomene de fluorescenţă se întîlnesc şi la substanţele lichide, cum sînt petrolul şi bituminele în general, care pot fi uşor detectate în rocile sedimentare cu ajutorul unei lămpi de cuarţ.

Fosforescenţa se cunoştea de mult la elementul fosfor, fiind datorit de fapt unei acţiuni chimice de oxidare lentă. Fosforescenţa la minerale s-a descoperit întîi la baritina de Bologna, care, prin încălzire prealabilă, emite lumină roşie la întuneric. De altfel, multe minerale luminescente rămîn active un timp îndelungat după iradiere, ca, de exemplu, unele fluorine care impresionează plăcile fotografice mai mult timp după iradiere.

Luminescenţa mai poate fi produsă şi prin acţiunea descărcărilor electrice (*electroluminescenţă*), prin acţiunea radiaţiilor catodice (*catodoluminescenţă*), a radiaţiilor X şi a altor radiaţii.

De asemenea, prin acţiuni mecanice, frecare, sfărîmare, zgîriere, cristalele de zahăr şi de blendă devin luminoase la întuneric (*triboluminescenţă*).

Este foarte interesantă luminescenţa unor cristale de blendă din Mexic şi Spania (care conţin urme de Cu şi Mn), care este provocată de bombardarea lor cu particule rezultate din procesul de dezintegrare radioactivă, provocînd fenomenul de *luminescenţă scintilantă* a cristalelor de ZnS.

Se mai pot obţine efecte luminescente prin încălzirea unei substanţe (*termoluminescenţă*), cum este cazul la fluorină, diamant, topaz etc., unele chiar la căldura mîinii, altele prin încălzirea la 100° şi mai mult.

Fenomenele luminescente apar şi în timpul cristalizării unor anumite substanţe chimice (*cristaloluminescenţă*), ca, de exemplu, sulfatul de potasiu, acidul arsenic etc.

Pentru studiul mineralelor şi produselor sintetice industriale cele mai interesante fenomene de luminescenţă sînt cele produse prin acţiunea radiaţiilor luminoase, radiaţiilor ultraviolete, radiaţiilor catodice, radiaţiilor X şi radiaţiilor de particule radioactive. Astfel, cu ajutorul fenomenelor de luminescenţă, se pot recunoaşte şi determina unele varietăţi de minerale, unele pietre preţioase pot fi deosebite de altele mai puţin preţioase.

Pulberile unor minerale care pot fi activate prin iradiere cu raze solare, cu raze ultraviolete sau cu radiaţii X sînt folosite pentru sensibilizarea plăcilor

și filmelor fotografice, pentru roentgenoscopie și roentgenografie; în acest scop se folosesc pulberi de fluorină, de stronțianit, celestină, mai ales baritină și săruri de bariu.

Fenomenul de luminescență ce apare la blendă prin bombardarea cu particule radioactive este folosit la construirea contoarelor optice de scintilație ce înregistrează vizual emisiunea de particule produse prin dezintegrare radioactivă; se prepară din blendă și o substanță folosită la vopsirea cifrelor și literelor cadranelor fosforescente.

De asemenea se pot cerceta cu ajutorul luminescenței și produsele industriale de materiale de construcție, de materiale ceramice etc.

B. Proprietățile termice, magnetice și electrice ale cristalelor

Fenomenele termice, magnetice și electrice observate la cristale sînt de natură ondulatorie și au o simetrie elipsoidală, ca și fenomenele optice.

Cristalele se comportă față de influențele termice, magnetice și electrice ca și față de razele de lumină, deci pot fi izotrope și anizotrope, monorefringente și birefringente, transparente și opace etc. Cristalele izotrope, anizotrope, uniaxe și biaxe din punct de vedere optic sînt izotrope, anizotrope, uniaxe și biaxe și din punct de vedere termic, magnetic și electric.

1. Proprietățile termice

Din punctul de vedere al absorbției razelor calorice, mineralele pot fi împărțite în transparente sau *diatermane* și opace sau *adiatermane*.

Mineralele transparente din punct de vedere optic sînt de obicei și diatermane. Totuși calcitul, gipsul, alaunul și mai ales gheața fac excepție, fiind parțial sau total adiatermane.

Între mineralele diatermane unele prezintă o absorbție selectivă a razelor termice, sînt deci termic colorate. Incolore termic sînt numai puține din ele, de exemplu: KCl, NaCl, AgCl, ZnS.

Mineralele opace sînt în același timp și adiatermane.

Din punctul de vedere al *conductibilității termice*, cristalele pot fi caracterizate numeric prin *coeficientul specific de conductibilitate termică* k, ce reprezintă cantitatea de căldură transmisă, în unitatea de timp, perpendicular prin fața unui cub cu muchia de 1 cm, diferența de temperatură între fața anterioară și fața posterioară a cubului unitate fiind 1°C, ceea ce se poate exprima prin formula:

$$dQ/dt = -kF\,dT/ds,$$

în care F este suprafața prin care se transmite căldura, s distanța și T temperatura. Coeficientul k se măsoară în cal/cm · s · grd.

Simetria conductibilității termice în cristale este aceeași ca în cazul propagării luminii, suprafața vectorială a coeficienților k de conductibilitate termică fiind o sferă pentru cristalele cubice, un elipsoid de rotație pentru cristalele hexagonale, romboedrice și pătratice și un elipsoid turtit cu trei axe desimetrie pentru cristalele singoniilor inferioare, fapt ce rezultă și din raporturile coeficienților k considerați în direcțiile paralele și perpendiculare pe axele principale de simetrie (c) la cristale uniaxe sau în trei direcții rectangulare la cristalele biaxe.

Exemple: valorile pentru calcit (romboedric) sînt:

$$k \parallel c = 0{,}096,\ k \perp c = 0{,}083 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grd}$$

și pentru cuarț (romboedric): $k \parallel c = 0{,}0325,\ k \perp c = 0{,}0173;$

idem pentru gips (monoclinic), rapoartele coeficienților k în cele trei direcții principale ale elipsoidului de referință sînt ca numerele 0,42 : 0,64 : 1.

Variația conductibilității termice cu direcția se poate ușor observa dacă se acoperă fețele cristalelor cu un strat subțire de ceară care se atinge cu un fir metalic încălzit. Ceara se topește în jurul firului metalic după izoterme eliptice sau circulare, după cum cristalul este anizotrop sau izotrop. Pe fețele unui cristal anizotrop, perpendicular pe direcții de monorefringență, izoterma este un cerc.

Este o strînsă legătură între conductibilitatea termică și structura reticulară a cristalelor.

Se observă, într-adevăr, că în direcțiile cu densitate reticulară mare și conductibilitatea termică este mai mare. Astfel, la structurile reticulare stratificate conductibilitatea termică este mai mare în interiorul stratelor reticulare decît perpendicular pe ele. La grafit, de exemplu, care are o simetrie hexagonală, raportul dintre coeficientul k în strat (perpendicular pe axa principală de simetrie) și coeficientul k perpendicular pe strat (paralel cu axa principală de simetrie) este:

$$k \perp c / k \parallel c = 4,$$

iar la mică, care este monoclinică, aceleași rapoarte sînt:

$$k[100]/k[001] = 5{,}8, \text{ respectiv}$$
$$k[010]/k[001] = 6{,}3.$$

La fel, la structurile fibroase, conductibilitatea termică este maximă în direcția fibrelor care corespund la șirurile reticulare mai dense, cum este, de exemplu, la tremolit (monoclinic), la care fibrele sînt constituite din șiruri structurale de SiO_4 paralele cu direcția axei cristalografice verticale [001], rapoartele coeficienților k fiind:

$$k[100]/k[001] = 0{,}36$$
$$k[010]/k(001] = 0{,}57.$$

Se deosebesc cristale bune conducătoare de căldură, ca, de exemplu, metalele native și minereurile cu luciu metalic, și cristale rele conducătoare de căldură, cum sînt mineralele nemetalifere în general.

Conductibilitatea termică diferită a mineralelor ajută adesea la diagnoza lor. Astfel: *marmura* conduce mai bine căldura ca *alabastrul*; se poate deci „simți" deosebirea între statui de marmură și statui de alabastru. De asemenea, *diamantul* (rece) poate fi deosebit de alte pietre prețioase în același fel. La fel, cuarțul se „simte" rece în timpul verii. Aceeași senzație de răceală o dau și cele mai multe metale. Luînd argintul ca etalon cu conductibilitatea termică egală cu 100, s-au stabilit următoarele valori pentru alte metale uzuale: Cu 93, Au 70, Zn 19, Pt 17, Sn 14,5, Fe 11,9, Pb 8,5 și Bi 1,8.

În ceea ce privește *dilatația termică*, ea este tratată la capitolul deformațiilor elastice.

Se menționează că studiul proprietăților termice ale cristalelor este mai dificil ca acela al proprietăților optice, din care cauză nu prezintă o aplicabilitate practică ușoară pentru diagnosticarea mineralelor.

2. Proprietățile magnetice

Introducînd mineralele cristalizate într-un cîmp magnetic omogen — între polii unui electromagnet puternic — ele sînt străbătute de fluxul cîmpului magnetic, care dezvoltă în ele un cîmp magnetic indus. Sub influența cîmpului magnetic inductor, mineralele cristalizate reacționează în mod diferit, unele fiind atrase de polii magnetului inductor, iar altele fiind respinse.

Pentru observarea comportării magnetice a mineralelor sub influența unui cîmp magnetic inductor, se așază între polii unui electromagnet sau ai unui magnet în formă de potcoavă bastonașe confecționate din mineralul de studiat sau tubușoare de sticlă umplute cu pulberea lui, suspendate de un fir izolator. Unele minerale sînt atrase de magnet, bastonașul sau tubul cu pulbere se orientează paralel (axial) cu liniile de forță ale cîmpului magnetic inductor: aceste minerale se numesc *paramagnetice*.

Alte minerale sînt respinse de magnet și se orientează perpendicular (ecuatorial) pe liniile de forță ale magnetului; aceste minerale sînt *diamagnetice*.

Pentru explicarea acestei comportări trebuie reamintit că un cîmp magnetic este străbătut de linii de forță magnetică a căror densitate (număr de linii H care trec) într-o suprafață de 1 cm² așezată perpendicular pe direcția forței cîmpului se definește ca *intensitatea H a cîmpului magnetic* (forță magnetizantă). Într-un corp așezat în acest cîmp magnetic de intensitate H se produce un cîmp magnetic indus de intensitate B (= *inducția magnetică*), care depinde de structura corpului magnetizat.

Raportul $\mu = \frac{B}{H}$ este *permeabilitatea magnetică* a corpului pentru liniile de forță magnetice în raport cu aerul, a cărui permeabilitate este luată ca unitate.

La substanțele paramagnetice $\mu > 1$ liniile de forță se strîng trecînd mai multe ca în aer (fig. 346, *b*) iar la substanțele diamagnetice $\mu < 1$ liniile de forță diverg trecînd mai puține ca în aer (fig. 346, *c*).

Scanned with OKEN Scanner

Comportarea paramagnetică, respectiv diamagnetică a unei substanţe într-un cîmp magnetic inductor se mai poate defini prin *susceptibilitatea magnetică* (capacitatea de magnetizare) pozitivă, respectiv negativă a acelei substanţe, susceptibilitatea aerului fiind zero. Coeficientul de susceptibilitate magnetică k este raportul între intensitatea magnetizării I a substanţei (momentul magnetic al unităţii de volum*) şi intensitatea H a cîmpului magnetic inductor: $k = I/H$.

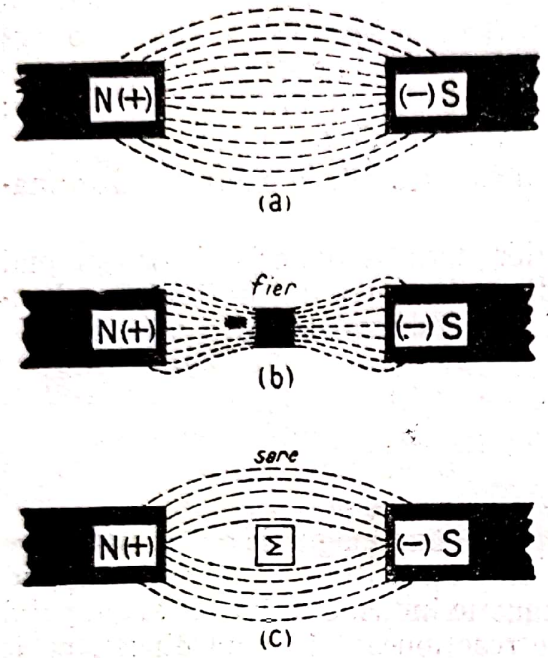


Fig. 346. Modificarea unui cîmp magnetic sub influenţa unor corpuri cu permeabilitate anormală:
a — cîmp normal neperturbat; *b* — cîmp perturbat de un corp paramagnetic; *c* — cîmp perturbat de un corp diamagnetic.

Întrucît inducţia magnetică B este egală cu $H + 4\pi I$, se poate stabili între permeabilitate şi susceptibilitate relaţia:

$$\mu = 1 + 4\pi k.$$

Substanţele cu susceptibilitate magnetică pozitivă mare şi variabilă cu cîmpul se numesc feromagnetice, cum sînt magnetitul şi pirotina.

Capacitatea de magnetizare a unei substanţe este funcţie de intensitatea cîmpului magnetizant crescînd pînă la o anumită valoare şi apoi scăzînd cu creşterea intensităţii acestui cîmp. Magnetizarea depinde şi de temperatură, scăzînd cu creşterea temperaturii şi dispărînd la o anumită temperatură, numită *temperatura critică* sau *punctul Curie*, care este la fier 769 — 790°C, la magnetit 525°C şi la pirotină 300°C.

Intensitatea inducţiei magnetice ce se dezvoltă în minerale este o proprietate dependentă de simetria mineralelor. În mineralele amorfe şi în cele cristalizate în sistemul cubic, inducţia magnetică nu variază cu direcţia, iar în mineralele cristalizate în sistemele cristalografice anizotrope din punctul de vedere al energiei radiante, intensitatea inducţiei magnetice variază cu direcţia, variaţia ei putînd fi reprezentată prin elipsoidul de inducţie magnetică. Din punct de vedere magnetic, mineralele pot fi izotrope sau anizotrope, paramagnetice sau diamagnetice, uniaxe, biaxe, pozitive şi negative, orientarea lor în cîmpul magnetic inductor depinzînd de simetria lor cristalografică.

Paramagnetice uniaxe pozitive, adică mai accentuat atrase în direcţia axei de rotaţie a elipsoidului de inducţie (se aşază axial), sînt cristalele de siderozăă.

Paramagnetice uniaxe negative, mai slab atrase în direcţia axei de rotaţie (ecuatorial), sînt berilul, vesuvianul şi turmalina.

---

* Momentul magnetic al unui magnet este produsul intensităţii polilor cu distanţa dintre poli.

Diamagnetice uniaxe pozitive (se așază ecuatorial) sînt cristalele de calcit, iar negative (axial) sînt cristalele de zircon, de arsen, de stibiu, de gheață etc.

În general, după încetarea influenței inductoare, mineralele își pierd magnetizarea indusă (*magnetism temporar*). Unele însă pot păstra un *magnetism remanent* și după îndepărtarea lor din cîmpul magnetic inductor, cum este în mod special magnetitul și în măsură mai mică pirotina, care pot funcționa ca un magnet și atunci cînd nu se află sub influența unui cîmp magnetic.

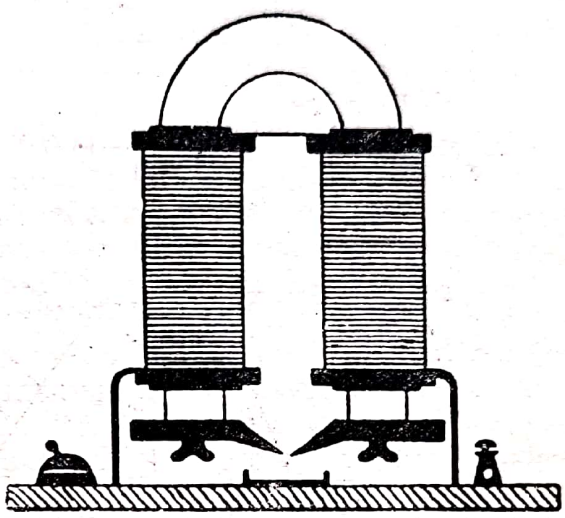


Fig. 347. Schema unui separator electromagnetic.

După gradul de magnetizare, care este funcție de procentul de fier conținut în compoziția chimică a mineralelor, se poate stabili următoarea scară magnetică:

— minerale foarte magnetice = = magnetit, pirotină;

— minerale moderat magnetice = ilmenit, cromit, almandin, glauconit;

— minerale slab magnetice = monazit, staurolit, turmalină;

— minerale nemagnetice = cuarț, feldspați, feldspatoizi, zircon, corindon, disten, spinel, carbonați, sulfați.

Separarea magnetică a mineralelor. Pe baza gradului diferit de magnetizare se pot separa mineralele cu ajutorul unui electromagnet în formă de U, introdus într-un circuit electric continuu sau alternativ a cărui intensitate poate fi variată cu ajutorul unei rezistențe (fig. 347).

Pentru separarea mineralelor dintr-un nisip, un concentrat sau o pulbere de rocă zdrobită pînă la o anumită dimensiune a fragmentelor, se pregătește în prealabil materialul prin cernere, spălare și uscare perfectă și se așază apoi într-un strat subțire pe o tavă de carton, care se expune la o distanță convenabilă sub polii electromagnetului. Prin creșterea treptată a intensității curentului electric se extrage întîi magnetitul, apoi succesiv, fracțiuni de minerale din ce în ce mai slab magnetice, aproximativ în ordinea dată mai sus și care pot fi analizate pe urmă cu alte metode (separarea electrostatică, separare cu lichide grele, analiză chimică etc.).

Ca un exemplu, în munca de cercetare a aluviunilor zirconifere din țara noastră de la Ditrău s-a aplicat următoarea schemă de prelucrare (fig. 348):

Materialul brut (aluviunile extrase din puțuri și șanțuri) se trece întîi printr-un ciur fix cu ochiuri de 10 mm diametru și apoi se cerne printr-un ciur oscilant cu ochiuri de 3 mm; nisipul astfel cernut se trece printr-un clasor cu celule piramidale, în care sînt reținute fracțiuni de diferite dimensiuni ale granulelor, care apoi sînt concentrate pe mese vibrante, unde din nou se face o concentrare după dimensiunile granulelor.

Concentratele trec apoi printr-un separator electromagnetic în care se desparte o fracțiune magnetică de una nemagnetică. Prin varierea intensității curentului, din fracțiunea magnetică se obțin: magnetit la 0,5 A, ilmenit la 1,2 A și granați la 2,9 A.

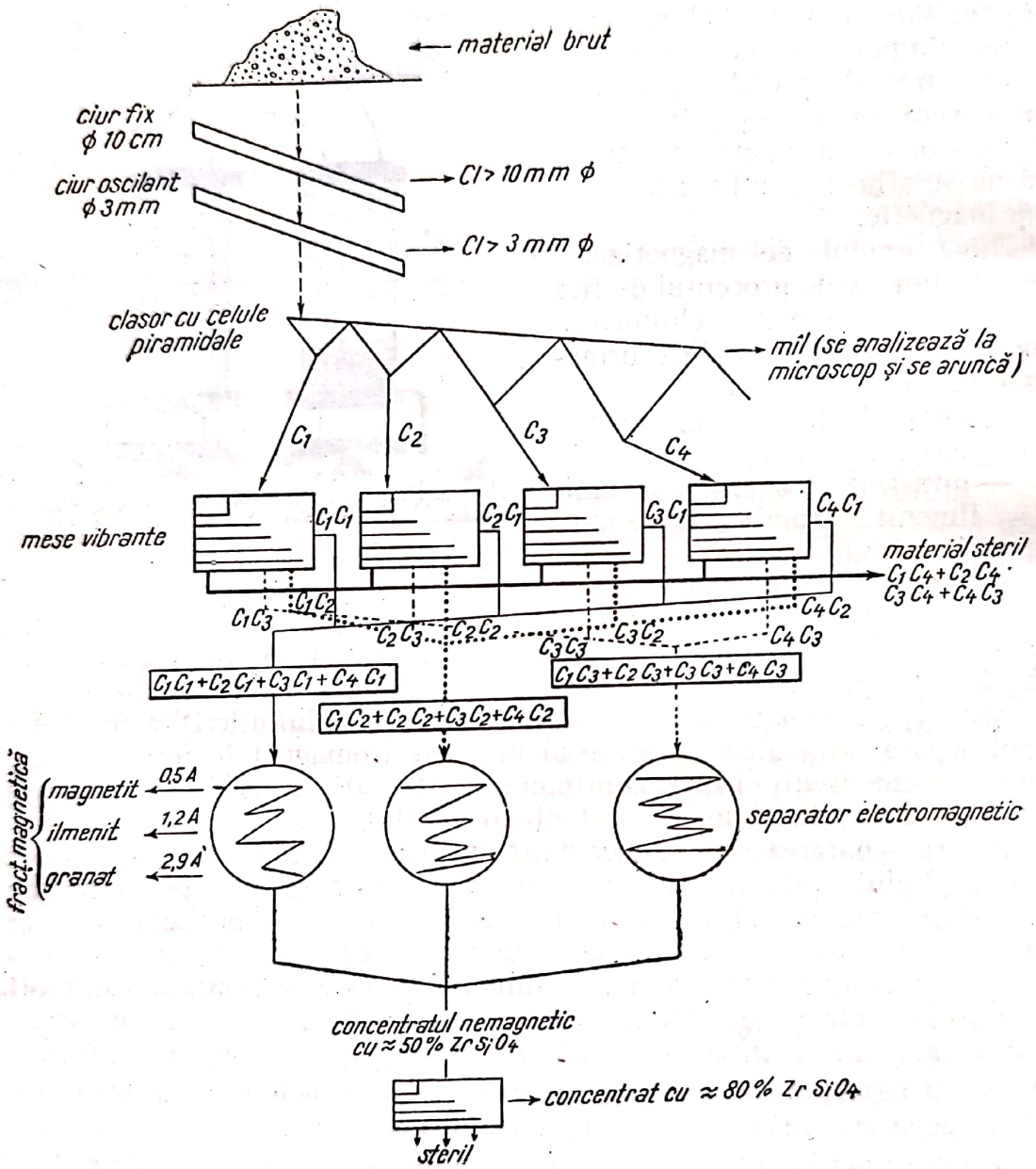


Fig. 348. Schema de prelucrare a aluviunilor zirconifere cu ajutorul meselor vibrante și a separatorului electromagnetic.

Concentratul nemagnetic, cu un conținut de 50% zircon, este trecut din nou pe o masă vibrantă în care sterilul este îndepărtat și rămîne la urmă un concentrat cu 80% zircon.

Însușirea mineralelor de a fi atrase sau respinse de un magnet are o importantă aplicație practică. Pe această însușire se bazează tehnica preparării

și concentrării industriale a minereurilor prin separare magnetică (Ocna-de-Fier). Unele minereuri sînt în prealabil prăjite („prăjire magnetizantă") și apoi separate magnetic. Astfel de metode de preparare se aplică la unele minereuri carbonatice din Poiana-Ruscă (Teliuc).

Aplicații în prospectarea subsolului. Proprietățile magnetice ale mineralelor de fier sînt folosite în prospecțiunea magnetometrică pentru detectarea concentrațiilor și zăcămintelor de magnetit. Aceasta este o metodă de bază în munca geologică de descoperire de noi zăcăminte de minereuri de fier. Cu ajutorul aparatelor magnetice, numite variometre, se urmărește delimitarea zonelor din scoarță care produc abateri mai mult sau mai puțin locale ale valorilor cîmpului magnetic terestru, numite „anomalii" magnetice, care apoi sînt verificate prin sondaje sau lucrări miniere. La noi în țară s-au executat întinse prospecțiuni magnetice în Poiana-Ruscă, în Banatul de vest, în Dobrogea de nord și de sud, în Munții Drocei și în alte părți ale țării.

Una din cele mai puternice anomalii magnetice s-a descoperit la Palazu-Mare, lîngă Constanța, unde, prin cîteva sondaje, s-a pus în evidență un mare zăcămînt de cuarțite și amfibolite impregnate cu magnetit. De asemenea, prin prospecțiuni magnetometrice s-au pus în evidență masive de gabbrouri impregnate cu titanomagnetit, în Munții Drocei, precum și întinse zone cu concentrații în granule de magnetit în șisturile cloritoase din Poiana-Ruscă și în masivele de serpentinite din Munții Parîngului și în Podișul Mehedinți.

Punerea în valoare a unora din aceste zăcăminte, care se vor dovedi exploatabile economic, va însemna un mare sprijin pentru lărgirea bazei de materii prime minerale pentru industria noastră siderurgică, în puternică dezvoltare.

3. Proprietățile electrice

Conductivitatea electrică. Din punct de vedere electric, mineralele pot fi bune conducătoare, ca, de exemplu, metalele native, mineralele cu aspect metalic, și pot fi rele conducătoare sau izolatoare (dielectrice), cum sînt majoritatea mineralelor, în special cele cu aspect sticlos, ca, de exemplu, cuarțul, mica etc.

Între ele sînt tranziții prin sulfuri și sulfosăruri metalice, care sînt semiconducătoare de electricitate.

Așa, de exemplu, metalele care sînt *bune conducătoare* de electricitate pot da naștere la *curenți termoelectrici*, dacă se încălzesc sau se răcesc la punctul de sudură, după ce au fost legate cu o sîrmă de cupru. S-a stabilit o serie termoelectrică, care începe cu antimoniul Sb la capătul pozitiv, continuă cu As, Fe, Zn, Au, Cu, Pb, Sn, Ag, Mn, Co, Pd, Pt, Ni și se termină cu bismutul Bi la capătul negativ, în care efectul termoelectric (diferența de potențial) este cu atît mai puternic cu cît se experimentează cu termeni mai depărtați din această serie.

S-a observat chiar la același corp cristalizat, ca, de exemplu, la pirită, posibilitatea stabilirii unui curent termoelectric, prin încălzirea a două cristale de pirită de semn contrar puse în contact. Curentul termoelectric produs este chiar mai puternic decît cel obținut prin cuplul Sb-Bi.

Scanned with OKEN Scanner

Fenomenul este reversibil; prin trecerea unui curent electric printr-un cuplu sudat de cristale de Bi și de Sb, se produce căldură la punctele de sudură.

Conductivitatea electrică în cristale depinde de aceleași legi ca și conductibilitatea termică și propagarea luminii. Suprafața vectorială a coeficienților de conductivitate electrică are, în cazul cristalelor cu simetria scăzută, forma unui elipsoid, turtit cu trei axe, la cristalele singoniilor medii, ea este un elipsoid de rotație, iar la cristalele cubice, o sferă.

Ca și în cazul conductibilității termice, raportul coeficienților de conductivitate electrică arată relațiile fenomenului cu simetria, respectiv structura reticulară a cristalelor.

Astfel, la cristalele de hematit, care cristalizează în sistemul romboedric, raportul între $k \parallel c$ și $k \perp c$ este 1,98, ceea ce înseamnă că în direcția axei principale de simetrie conductivitatea electrică este de aproape două ori mai mică decît în direcția perpendiculară pe această axă, ceea ce concordă cu simetria elipsoidală a fenomenului.

Mineralele rele conducătoare (*dielectrice*) se pot încărca cu electricitate de semn contrar în diferite părți ale lor fie prin schimbare de temperatură (piroelectricitate), fie prin presiune (piezoelectricitate).

Piroelectricitatea a fost observată mai întîi la turmalină, care cristalizează în clasa hemimorfă $A^3 3P$ a sistemului romboedric, avînd o axă de simetrie polară. Încălzind acest mineral, porțiunea de cristal din vecinătatea unuia din capetele axei A^3 se încarcă cu electricitate pozitivă (polul analog), iar porțiunea opusă, de la celălalt capăt, cu electricitate negativă (polul antilog) (fig. 349). Răcind cristalul, apare electricitate cu semnele schimbate. Fenomenul poate fi pus în evidență prin pulverizarea pe cristal a unui amestec de pulbere de miniu și de sulf. Pulberea de sulf, încărcată negativ prin frecare, se depune pe polul analog (+), care apare colorat în galben, iar pulberea de miniu, de semn contrar, se îndreaptă spre polul antilog (—), care se colorează în roșu.

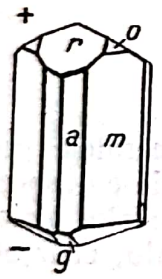


Fig. 349. Cristal de turmalină cu axă de simetrie polară: polul analog (+) și polul antilog (—).

Piroelectricitatea a fost observată la toate mineralele care posedă axe de simetrie polare și numai de-a lungul direcțiilor polare.

Aceste condiții sînt realizate în clasele: A^1, A^2, A^3, A^4, A^6, P, $A^2 2P$, $A^3 3P$, $A^4 4P$ și $A^6 6P$.

În clasele A^1 și P, toate direcțiile sînt polare și sînt în număr infinit, cu excepția direcțiilor perpendiculare pe planul de simetrie în clasa P, care nu sînt polare. În celelalte clase, numai o singură direcție este polară, care coincide cu axa principală de simetrie.

Polaritatea sau nepolaritatea unei direcții se explică foarte simplu considerînd structura cristalului (fig. 350): în direcțiile nepolare AA', așezarea particulelor constitutive este aceeași, indiferent de sensul în care este considerată, iar în direcțiile polare BB', particulele se grupează într-o anumită succesiune într-un sens al direcției, care este inversată în sensul contrar.

Piezoelectricitatea a fost descoperită în 1880 de fizicienii Pierre și Jacques Curie. Ea se obține prin acțiuni mecanice, compresiune sau tracțiune, și se

observă tot la cristale cu axe de simetrie polare. Fenomenul a fost studiat la cuarț, varietatea de temperatură joasă cu simetria $A^3 3A^2$, care prezintă trei axe binare polare care trec prin mijlocul muchiilor prismatice opuse și ale căror capete nu se suprapun prin rotire în jurul axei ternare de simetrie (fig. 351).

Exercitînd un efort de compresiune asupra unei lame de cuarț tăiată perpendicular pe una din cele trei axe binare polare (fig. 352) și montată între două plăci metalice care joacă rolul de electrozi, acestea se încarcă cu sarcini electrice egale, dar de semne contrare pe cele două fețe ale lamei de cuarț, fapt ce se poate controla la un electrometru.

Dacă în loc să se comprime lama de cuarț se acționează asupra ei prin tracțiune în sens contrar, semnul sarcinilor electrice apărute pe cele două fețe ale lamei de cuarț se schimbă. Acesta este efectul piezoelectric direct. Cu cît efortul de comprimare sau de tracțiune crește, cu atît și sarcina electrică crește și ea.

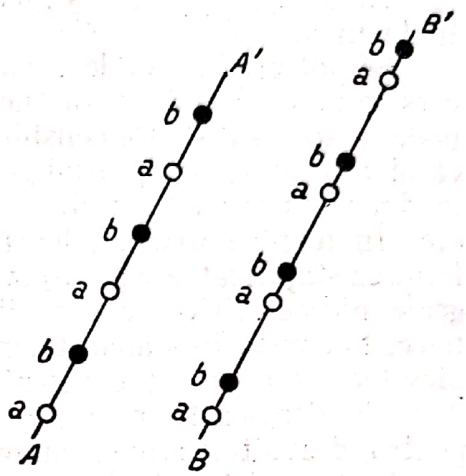


Fig. 350. Așezarea particulelor constitutive într-un șir reticular nepolar (AA') și într-un șir reticular polar (BB').

Dacă se fac aceleași operații și în direcția axei ternare, nu se vor obține fenomene piezoelectrice, axa ternară a cuarțului nefiind polară.

Fenomenul piezoelectricității este și reversibil. Astfel, dacă se stabilește o diferență de potențial electric între cele două capete ale unei axe binare

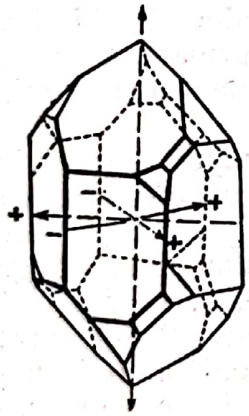


Fig. 351. Cristal de cuarț cu axele binare piezoelectrice.

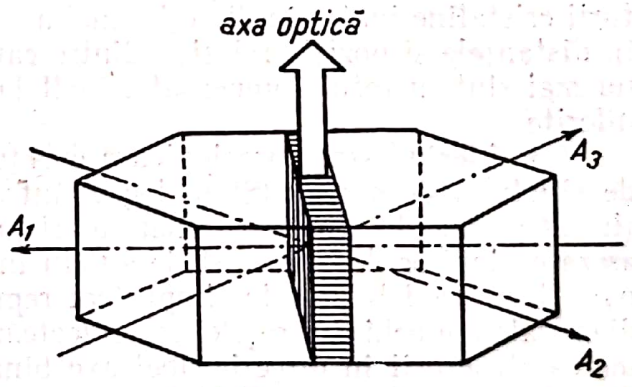


Fig. 352. Poziția unei lame piezoelectrice într-un cristal de cuarț.

polare a cuarțului, se produce o dilatare sau contracție a cuarțului în direcția acestei axe. De asemenea, dacă se stabilește între cei doi electrozi aplicați pe lama de cuarț, tăiată perpendicular pe o axă binară, o diferență de protențial alternativă, lama va suferi dilatări și contracții succesive, adică va vibra cu o frecvență egală cu aceea a potențialului alternativ. Acesta este efectul

piezoelectric invers. Efectele piezoelectrice sînt un exemplu de transformare a energiei mecanice în energie electrică şi invers, al energiei electrice în energie mecanică, cuarţul jucînd rolul de transformator de energie.

Această proprietate a cuarţului are foarte multe şi variate întrebuinţări în tehnică.

Se pot produce unde a căror frecvenţă întrece frecvenţa undelor audibile, care se numesc unde ultrasonore. Acestea au lungimi de undă mici şi se propagă în apă la distanţe considerabile, cu aceeaşi viteză de 1 400 m pe secundă, ca şi cele audibile, putînd servi în navigaţie ca semnalizări între vapoare, la determinarea adîncimilor, la descoperirea obstacolelor şi a submarinelor etc. În tehnica frecvenţelor înalte, piezocristalele se mai folosesc în radiofonie ca stabilizatoare ale frecvenţelor în aparatura de radioemisiune, ca oscilografe piezoelectrice, ca amplificatoare piezoelectrice, microfoane piezoelectrice, la construirea aparatelor numite defectoscoape pentru studiul defectelor pieselor metalice, la construirea microscopului ultrasonic etc. Ca emiţător de unde ultrascurte, piezocuarţul se mai foloseşte în biologie, fizică şi chimie pentru dezvoltarea unor anumite procese biologice şi fizico-chimice.

Piezoelectricitatea poate apărea numai la cristalele claselor de simetrie lipsite de un centru de simetrie, cu excepţia clasei holoaxe cubice $3A^4 4A^3 6A^2$, ale cărei constante electrice sînt egale cu zero, simetria fiind prea ridicată. Sînt deci în total 20 de clase de simetrie necentrate ale căror cristale pot prezenta fenomenul piezoelectric. Condiţia ca să apară efecte piro-şi piezoelectrice este ca cristalul să fie dielectric şi să aibă o structură ionică, pentru ca să existe posibilitatea de a se produce deplasări între centrele de greutate ale sarcinilor pozitive şi negative.

Se poate explica fenomenul piezoelectric prin deplasarea reţelei cationilor faţă de reţeaua anionilor, provocată prin comprimarea sau întinderea structurii cristaline ionice în direcţia unei axe polare, ceea ce produce o schimbare în distanţele şi poziţia relativă dintre cationi şi anioni; ca urmare, valenţele nu mai sînt în totul compensate, încît la capetele axelor polare apar sarcini diferite.

Considerînd structura ionică a cuarţului formată din grupări tetraedrice de siliciu şi de oxigen (SiO_4) legate între ele prin ioni comuni de oxigen şi ţinînd seama de simetria ternară a cristalelor de cuarţ, se poate reprezenta aşezarea ionilor de oxigen şi de siliciu în planul perpendicular pe axa trigonală după modelul foarte simplificat reprodus în figura 353, *a*. În direcţiile diagonale ale ochiului reţelei se proiectează axele binare polare. Prin comprimarea structurii în direcţia unei axe binare se deplasează ionii de oxigen şi de siliciu din direcţia solicitată, avînd ca urmare o predominare de sarcini negative, respectiv pozitive pe cele două feţe opuse ale plăcii de cuarţ comprimate (fig. 353, *b*). Printr-o acţiune contrară, de extensiune, raporturile se inversează (fig. 353, *c*).

Trebuie menţionat aici că foarte adesea cristalele naturale de cuarţ sînt maclate prin întrepătrunderea intimă a doi indivizi corelaţi (drepţi şi stîngi) după suprafeţe foarte neregulate (fig. 145). Aceasta are drept consecinţă anularea efectului piezoelectric, axele binare ale celor doi indivizi întrepătrunşi fiind polarizate în sens contrar, ca urmare a poziţiei lor simetrice în maclă, de unde şi denumirea de „maclă antipiezoelectrică“ ce se mai dă acestei

Scanned with OKEN Scanner

concreșteri. Din astfel de cristale de cuarț nu se pot confecționa lame piezoelectrice.

Polarizarea dielectrică a cristalelor. Cristalele dielectrice se comportă într-un cîmp electric omogen în mod cu totul analog comportării lor într-un cîmp magnetic.

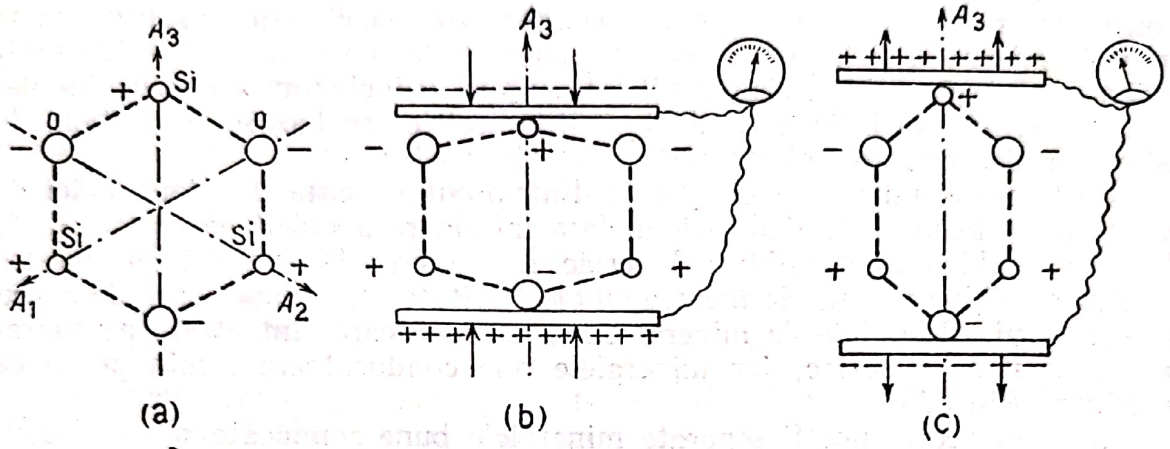


Fig. 353. Explicarea structurală schematică a fenomenului piezoelectric la cuarț:
a — schemă structurală simplificată a unui plan reticular în direcție perpendiculară pe axa ternară; *b*, *c* — încărcarea cu electricitate de semn contrar a unei plăci tăiate perpendicular pe o axă binară polară prin comprimare, respectiv extensiune.

O sferă tăiată dintr-un cristal dielectric suspendată între doi conductori încărcați cu electricitate de semn contrar se electrizează și se orientează în cîmpul electric inductor, ca și în cîmpul magnetic, în conformitate cu simetria cristalului, cu axa mare de electrizare în direcția liniilor de forță ale cîmpului. Aceasta este polarizarea dielectrică a cristalului, corespondenta magnetizării, ce se poate exprima printr-o mărime vectorială P, ce variază cu direcția și care este funcție de coeficienții de susceptibilitate (η) și de constante dielectrice (ε), dependente de natura și simetria substanței cristalizate. Suprafețele vectoriale corespunzătoare sînt, ca și la toate celelalte proprietăți ondulatorii, de simetrie elipsoidală, respectiv sferică. După forma și poziția elipsoidului de electrizare, se disting cinci clase de simetrie, aceleași ca la proprietățile optice, termice și magnetice.

Constantele dielectrice care caracterizează acești elipsoizi, valori exprimate în unități CGS, sînt relative față de vid, pentru care se ia valoarea 1.

Cîteva exemple:

la sarea gemă	$\varepsilon = 5{,}77$;		
la calcit	$\varepsilon \parallel c = 8{,}02$;	$\varepsilon \perp c = 8{,}58$;	
la cuarț	$\varepsilon \parallel c = 4{,}60$;	$\varepsilon \perp c = 4{,}34$;	
la baritină	$\varepsilon_a = 7{,}65$;	$\varepsilon_b = 12{,}6$;	$\varepsilon_c = 7{,}7$.

Susceptibilitatea electrică a cristalelor depinde de structura cristalului și în ultimă analiză de aceea a atomilor, respectiv ionilor constitutivi în care se produc deplasări ale sarcinilor pozitive și negative sub influența cîmpului electric inductor. Este de asemenea o strînsă legătură între valoarea con-

stantei dielectrice şi compactitatea structurii reticulare, direcţiile cu densitatea reticulară cea mai mare fiind în acelaşi timp şi direcţii cu constantele dielectrice cele mai mari, cum rezultă şi din valorile ε în direcţia $\perp c$ la calcit, respectiv paralel cu axa *b* la baritină, care sînt direcţii de densitate reticulară maximă a ionilor de oxigen.

Separarea electrostatică a mineralelor. În opoziţie cu slaba variaţie a constantelor dielectrice cu direcţia, conductivitatea electrică variază foarte mult la minerale, şi la acelaşi mineral cu direcţia, ba chiar la diferiţii indivizi ai aceluiaşi mineral, fiind mult influenţată de incluziunile lichide din ele.

Pe această variaţie a conductivităţii electrice se bazează o metodă de laborator de separaţie electrostatică a mineralelor.

Se foloseşte un aparat constituit dintr-o cutie făcută din două plăci de cupru separate prin stîlpi de sticlă, faţa inferioară a plăcii de sus şi stîlpii de sticlă fiind izolaţi cu o pătură de şerlac. În această cutie se aşază un amestec de minerale bine uscate. Se încarcă cu electricitate placa superioară de cupru a aparatului. Granulele de mineral bune conducătoare sînt atrase pe suprafaţa acoperită cu şerlac, iar mineralele rele conducătoare rămîn pe placa inferioară (fig 354).

În felul acesta pot fi separate mineralele bune conducătoare de electricitate, care sînt atrase cu uşurinţă, ca, de exemplu: magnetitul, ilmenitul, hematitul, pirita, pirotina, cromitul, columbitul, tantalitul şi aurul, de mineralele moderat conducătoare, cum sînt: mineralele titanifere, amfibolii şi piroxenii feriferi, turmalina, biotitul, casiteritul şi de mineralele rele conducătoare, care nu sînt atrase, ca, de exemplu: carbonaţii, sulfaţii, cuarţul, zirconiul, silicaţii şi aluminosilicaţii alţii decît cei enumeraţi mai sus, spinelul, corindonul, monazitul, apatitul.

Aplicaţii în prospectarea subsolului. Cea mai importantă proprietate electrică a mineralelor şi rocilor este conductivitatea. Deosebirile de conductivitate electrică a mineralelor şi agregatelor lor (minereuri, roci) sînt folosite în practica de prospectare a subsolului. Parametrul pe care se bazează metodele de prospecţiune electrică este inversul conductivităţii, *rezistivitatea electrică**. Aceasta determină intensitatea curentului ce trece printr-un mineral sau rocă, cînd i se aplică o anumită diferenţă de potenţial. Acest parametru variază de la mai puţin de 1 ohm-metru (Ωm), la marne sau nisipurile cu apă sărată, pînă la mai multe mii de ohmi-metri, pentru rocile masive (calcare, anhidrit, sare, roci cristaline).

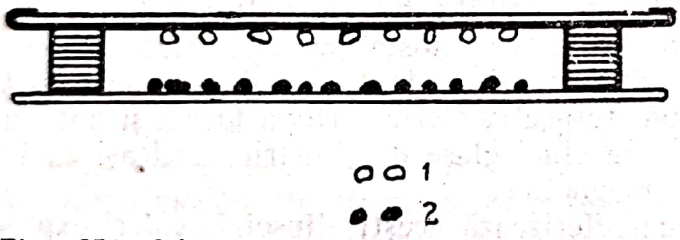


Fig. 354. Schema unui separator electrostatic: *1* — granule de minerale bune conducătoare; *2* — granule de minerale rele conducătoare.

* Rezistivitatea electrică a oricărui material se defineşte cu rezistenţa, în ohmi, dintre feţele opuse ale unui cub cu muchia egală cu unitatea alcătuit din materialul respectiv. Unitatea de rezistivitate în sistemul CGS este ohm-centimetrul (Ω cm). În practica prospecţiunilor electrice şi în sistemul MKS se utilizează ohm-metrul (Ω m).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru ca proprietățile electrice — care stau la baza metodelor respective de prospecțiune — să se poată manifesta, este necesară existența unor curenți. Acești curenți se nasc îndată ce două puncte ale solului sînt la potențiale electrice diferite și ei se repartizează în mod natural în întregul volum al subsolului. Repartiția aceasta, adică structura cîmpului electric corespunzător, depinde de repartiția rezistivităților, adică de structura subsolului, și orice prospecțiune electrometrică urmărește ca din cea dintîi să tragă concluzii geologice valabile pentru cea de-a doua.

În electrometrie se folosesc pentru studiul subsolului atît cîmpuri electrice naturale cît și unele provocate artificial. În prima categorie se încadrează procedeul polarizației naturale — în care se măsoară diferențele de potențial provocate de oxidarea anumitor minerale bune conducătoare, cum sînt piritele, calcopiritele și asociațiile de blendă, pirită și galenă — și acela bazat pe studiul curenților telurici. În cea de-a doua se grupează procedeele electrometrice cu curenți aplicați care — utilizînd toate tipurile de curent — au fost încercate cu succese variabile, în scopul cercetărilor geologice și miniere.

Prospecțiunea electrometrică poate fi utilizată pentru lucrări de recunoaștere generală, dar mai ales în lucrările de detaliu. Datorită eficacității reduse a unor metode electrice în prospecțiunea de adîncime, sînt țări în care electrometria este utilizată aproape numai în căutarea minereurilor. Prin aplicarea sondajelor electrice verticale și cea, de dată relativ recentă, a curenților telurici, se tinde la o folosire mai activă a ei și în prospecțiunea pentru petrol. Electrometria se bucură însă de o atenție specială în U.R.S.S., unde, cu ajutorul acestei metode, s-au reușit investigații în scoarța terestră pînă la aproape 30 km adîncime.

În țara noastră, metodele electrice de prospecțiune și-au găsit aplicații în lucrările de fundații ale marilor construcții socialiste (baraje, uzine, termocentrale etc.), dar mai ales în prospectarea zăcămintelor de minereuri neferoase. În acest fel s-au descoperit la noi importante zăcăminte de sulfuri metalice, pirite, minereuri cuprifere și plumbo-zincifere, în cristalinul Carpaților Orientali, în Munții Bistriței și ai Maramureșului și în regiunea minieră Baia-Mare, care au mărit în mod considerabil rezervele de metale neferoase ale industriei noastre socialiste în puternică dezvoltare.

C. Proprietățile cristalelor în legătură cu coeziunea

Rezistența pe care o opun corpurile solide și lichide la acțiunile mecanice sau termice exterioare, care tind să le schimbe starea actuală, modificîndu-le forma și volumul, prin dilatare, compresiune sau chiar prin ruperea unor părți din ele, se numește *coeziune*. Coeziunea este deci forța care ține strîns legate între ele particulele constitutive ale corpurilor, căutînd să păstreze neschimbată distanța între ele.

Scanned with OKEN Scanner

La corpurile lichide şi la solide amorfe, coeziunea este egală în toate direcţiile, pe cînd la corpurile cristalizate, din contra, coeziunea variază cu direcţia, fiind mai puternică în direcţia şirurilor reticulare cu parametri mici, adică cu noduri mai apropiate, şi mai slabă în direcţiile cu noduri mai rare.

Schimbarea de formă şi volum, adică *deformaţia* pe care o suferă un cristal prin acţiunea unor forţe exterioare, este în funcţie de natura, intensitatea şi direcţia acestor forţe.

Deformaţiile cristalelor pot fi trecătoare sau permanente, după cum forţele exterioare au fost mai mici sau mai mari decît limita de elasticitate a cristalelor. Cele trecătoare, adică reversibile, poartă numele de *deformaţii elastice*, ele dispărînd o dată cu încetarea cauzei care le-a produs. Deformaţiile permanente (ireversibile), care nu dispar o dată cu încetarea acţiunii, sînt de două feluri: *deformaţii plastice*, cu păstrarea coeziunii cristalului, şi *deformaţii rupturale*, care duc la dezmembrarea cristalului prin clivare, spargere sau zgîriere.

1. Deformaţiile elastice

Se pot deosebi două categorii de deformaţii elastice, după modul cum acţionează forţele deformante asupra cristalelor.

O categorie, care cuprinde dilatarea termică şi compresiunea hidrostatică, este consecinţa unor influenţe exterioare ce se exercită în mod *uniform*, din toate părţile, asupra cristalului, ca, de exemplu, ridicarea şi scăderea temperaturii sau a presiunii hidrostatice. Deformaţiile produse de aceşti agenţi sînt omogene şi au o simetrie ridicată, elipsoidală.

O altă categorie de deformaţii elastice se datoresc unor acţiuni mecanice *unilaterale* ce se exercită numai într-o direcţie, ca, de exemplu, presiunea şi tracţiunea orientată, îndoirea şi torsiunea, Aceste acţiuni produc schimbări unilaterale, neomogene sau neegale în reţeaua cristalului, a căror simetrie este mai scăzută decît aceea a unui elipsoid cu trei axe. Aceste fenomene constituie elasticitatea unilaterală sau elasticitatea propriu-zisă.

a. Dilatarea termică şi compresiunea uniformă

Dilatarea termică este o deformaţie omogenă care variază cu sistemul cristalografic căruia aparţine cristalul. Prin *încălzirea uniformă*, din toate părţile, un cristal din sistemul cubic se dilată în aceeaşi măsură în toate direcţiile, astfel că o sferă dintr-un cristal cubic rămîne, după dilatare, tot o sferă, avînd însă o rază mai mare. Cristalele din celelalte sisteme cristalografice se dilată, prin încălzire uniformă, în mod inegal, sfere din aceste cristale luînd, după dilatare, forme de elipsoid de rotaţie pentru cristalele hexagonale, romboedrice şi pătratice sau forme de elipsoid turtit cu trei axe pentru cristalele rombice, monoclinice şi triclinice.

De aici rezultă că, la cristalele sistemului cubic, dilatarea termică nu variază cu direcţia. Ea este reprezentată printr-o mărime numită coeficient

Scanned with OKEN Scanner

de dilatare, care la cristalele cubice are aceeași valoare în toate direcțiile, pe cînd la cristalele celorlalte sisteme, acest coeficient variază cu direcția. Se deosebesc: *coeficientul liniar de dilatare* β, care este alungirea într-o anumită direcție a unității de lungime a unui corp prin ridicarea temperaturii sale cu 1°C, și *coeficientul cubic* de dilatare α, care este variația relativă de volum produsă prin ridicarea temperaturii unui corp cu 1° deci $\alpha = \frac{V_{t+1} - V_t}{V_t}$, în care V_t este volumul la t°C și V_{t+1} volumul la $t + 1$°C. Acest coeficient se exprimă în $cm^3 \cdot grd^{-1}$ și este de trei ori mai mare decît coeficientul liniar de dilatare.

De exemplu: coeficientul cubic de dilatare mediu la NaCl este de $120 \cdot 10^{-6}°C^{-1}$, ceea ce înseamnă că prin ridicarea temperaturii cu 1°C volumul unui cm^3 de NaCl se mărește cu $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ cm^3.

Coeficientul de dilatare se determină cu ajutorul unor aparate foarte sensibile, numite *dilatometre*, bazate pe principiul franjelor de interferență al lui Fizeau.

Din punct de vedere structural, prin ridicarea temperaturii, distanța între particulele constitutive ale rețelei cristaline se mărește, dar șirurile reticulare, respectiv planele reticulare rămîn tot drepte, respectiv plane reticulare, în rețea. Mărirea distanței între particule este proporțional aceeași în toate direcțiile cristalelor cubice, cum rezultă din considerarea unei rețele cu ochiuri pătrate (fig. 355), în care raportul dintre distanța inițială și distanța dilatată după încălzire rămîne constant în toate direcțiile:

$$A_0A_1 : P_0P_1 = A_0A_4 : P_0P_4 = A_0A_5 : P_0P_5 = \text{const.},$$

direcțiile rămînînd neschimbate.

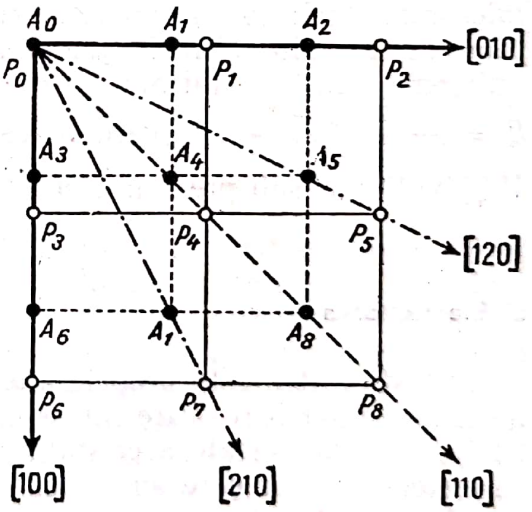


Fig. 355. Dilatarea termică a unei rețele pătratice.

Ca o consecință, prin încălzire, unghiurile dintre fețe, respectiv dintre elementele de simetrie, nu variază la cristalele cubice, respectiv în planul principal de simetrie al cristalelor pătratice. La celelalte sisteme cristalografice însă unghiurile dintre fețe se schimbă, cu excepția unghiurilor drepte și a unghiurilor dintre planele de simetrie, de unde rezultă că simetria cristalelor rămîne neschimbată, ca de altfel și indicii și legăturile zonale. De asemenea, fețele paralele rămîn tot paralele. Prin încălzire se modifică indicii de refracție (de obicei se micșorează); aceasta aduce cu sine o variație a birefringenței și unghiului axelor optice, iar la cuarț crește puterea rotatorie.

Coeficientul liniar de dilatare este foarte mic la minerale și se măsoară în milionimi de milimetru. De exemplu, la sarea gemă valoarea lui este 40 milionimi de milimetru.

Dilatarea termică are o mare importanţă din punct de vedere tehnic în industria metalurgică, ceramică şi a sticlăriei, în special acolo unde este nevoie de mase ceramice care să reziste la schimbări bruşte de temperatură, de peste 1 400°C în cîteva secunde, fără să crape, ca de exemplu, la duze, lansarea rachetelor etc. Pentru asemenea scopuri nu pot fi folosite decît materiale fabricate din cristale de corindon, zircon, cordierit, sau mase ceramice din minerale de litiu (spodumen, petalit), al căror coeficient de dilatare este extrem de mic, cum este cel al spodumenului β, stabil la temperaturi de peste 1 000°C (= 1,9 milionimi de milimetru).

La unele substanţe se observă că, de la o anumită temperatură, prin încălzire se produce o contracţie, iar prin răcire o dilatare. Aşa este cazul cu apa sub temperatura de 4°C, diamantul sub — 42,3°C, smaragdul sub — 4,2°C.

Deformaţiile omogene produse prin *compresiune uniformă*, sînt comparabile cu dilataţia termică, în ceea ce priveşte simetria lor, coeficientul de compresibilitate sau de comprimare fiind funcţie de direcţie şi deci de structură. În general, direcţia dilataţiei termice maxime corespunde cu direcţia compresibilităţii maxime. Ca o consecinţă, prin ridicarea simultană a temperaturii şi presiunii, efectele se anulează în parte. De aceasta trebuie să se ţină seama la calcularea densităţii mineralelor în anumite adîncimi în scoarţă, în legătură cu unele probleme puse de geologia zonelor adînci.

În mod analog, ca în cazul dilatării termice, se definesc coeficientul liniar de compresibilitate şi coeficientul cubic de compresibilitate drept micşorarea relativă a unei substanţe într-o direcţie, respectiv micşorarea relativă a volumului la temperatură constantă prin ridicarea presiunii uniforme cu o unitate. Coeficientul cubic de compresibilitate este $k = -\frac{V_{p+1} - V_p}{V_p}$, în care V_p este volumul corpului sub presiunea p, iar V_{p+1} volumul sub presiunea $p + 1$.

b. Elasticitatea

Elasticitatea este proprietatea pe care o are un corp solicitat de acţiuni mecanice exterioare, care nu depăşesc o anumită intensitate corespunzătoare limitei de elasticitate a cristalului, de a reveni la forma sa iniţială, îndată ce forţele externe care au acţionat asupra lui încetează.

Prin astfel de acţiuni mecanice *unilaterale*, particulele constitutive ale unui cristal pot suferi mici deplasări în poziţiile lor, care produc în cristal anumite tensiuni. După încetarea acţiunilor externe, aceste tensiuni readuc particulele în poziţia lor iniţială.

Pentru a putea compara elasticitatea diferitelor substanţe cristalizate, se determină *coeficientul de elasticitate** al lor sau inversul acestuia, *modulul de elasticitate*.

* Numit şi coeficient de alungire sau de comprimare.

Coeficientul de elasticitate (ε) este alungirea unei baghete de 1 m lungime și 1 mm² secțiune transversală, solicitată de o forță de tracțiune egală cu 1 kg. Valoarea reciprocă, adică modulul de elasticitate (E), este numărul de kilograme necesare pentru alungirea baghetei la dublu (2 m).

Pentru determinarea coeficientului de elasticitate se întrebuințează bare paralelipipedice tăiate din diferite cristale, pe care le supunem la eforturi de tracțiune, îndoire sau torsiune, care nu trebuie să întreacă limita de elasticitate. Dacă se așază bara paralelipipedică pe un suport dur și se apasă pe ea cu o greutate, bara se va scurta, iar dacă, din contra, se atîrnă bara și se aplică o forță de tracțiune la capătul liber, bara se va alungi. Notînd cu l lungimea barei înainte de solicitare și cu l_1 lungimea ei după solicitare, diferența $\Delta l = l - l_1$, respectiv $l_1 - l$, poate fi calculată conform egalității:

$$\Delta l = \frac{F \cdot l}{s} \varepsilon,$$

care arată că alungirea sau micșorarea barei este proporțională cu solicitarea F (greutatea sau forța aplicată), cu lungimea inițială l a barei și invers proporțională cu suprafața secțiunii transversale a barei s. Aceasta este legea lui Hooke.

Din formula de mai sus se deduce coeficientul de elasticitate: $\varepsilon = \frac{\Delta l s}{F l}$.

O altă metodă, prin îndoire, constă în a sprijini bagheta cristalină la ambele capete pe două suporturi fixe și a apăsa la mijlocul baghetei cu o anumită greutate; paralelipipedul se încovoaie sub greutatea care o apasă, iar amplitudinea îndoirii, care se măsoară cu un microscop catetometru, ne dă o idee despre mărimea coeficientului de elasticitate.

Experiența arată că la corpurile amorfe, coeficientul, respectiv modulul de elasticitate este același în toate direcțiile, pe cînd la toate corpurile cristalizate, el variază cu direcția. Așa, de exemplu, la sarea gemă, modulii de elasticitate, în direcțiile normale pe (100), (110) și (111), stau în următoarele rapoarte: 1,31 : 1,15 : 1.

Deformațiile elastice unilaterale, cel puțin în cazul cînd acțiunile mecanice sînt mici, rămîn tot omogene, adică edificiile reticulare rămîn tot rețele, însă simetria nu mai rămîne aceeași, ca în cazul deformațiilor omogene cauzate de dilatarea termică sau compresiunile uniforme. Într-adevăr: fie o rețea cubică care a suferit un efort de tracțiune în direcția unei axe ternare. Este ușor de prevăzut că simetria rețelei, după deformare, nu va putea fi cubică, deoarece celelalte axe ternare n-au fost solicitate în același fel ca prima axă A^3.

Pentru a înțelege simetria fenomenului, adică felul în care elasticitatea variază cu direcția în diferite cristale, va trebui construită suprafața vectorială a coeficienților de elasticitate sau, pe scurt, *suprafața de elasticitate*. Pentru aceasta, se duc dintr-un punct, în diferitele direcții corespunzătoare normalelor la fețele unui cristal, valorile corespunzătoare ale coeficientului de elasticitate $\varepsilon = \frac{1}{E}$. Capetele vectorilor astfel construiți sînt înfășurate de o suprafață de ordinul al patrulea, mult mai complicată decît un elipsoid și care are în tot cazul cel puțin un centru de simetrie, deoarece elasticitatea este o proprietate bivectorială, sensul și contrasensul deformațiilor fiind echivalente.

După simetria suprafeţelor de elasticitate se disting în total numai nouă clase de elasticitate la cristale. Va fi descrisă numai *suprafaţa de elasticitate a sistemului cubic*.

Această suprafaţă, care posedă simetria clasei holoedrice cu nouă plane de simetrie şi treisprezece axe de simetrie, este caracterizată prin trei constante, care corespund la valorile coeficienţilor de elasticitate în direcţiile axelor A^4, A^3 şi A^2.

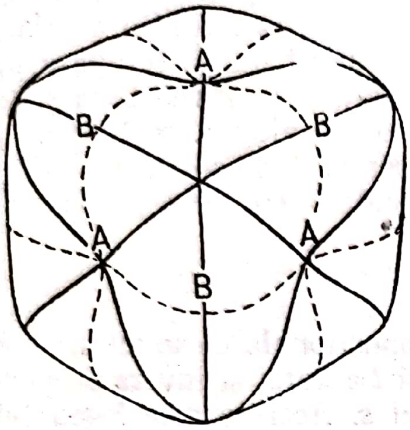


Fig. 356. Suprafaţa de elasticitate a sării geme:
A — minime; *B* — maxime.

La unele cristale cubice, ca, de exemplu, pirita, fluorina, sarea, în direcţia axelor A^4, valorile coeficientului de elasticitate sînt minime, în direcţia axelor A^3 ele sînt maxime, iar în direcţiile A^2 valorile sînt intermediare. Suprafaţa de elasticitate va avea, la aceste cristale, forma unui balot cubic cu muchiile şi colţurile rotunjite şi cu feţele concave (fig. 356).

La alte cristale cubice, ca, de exemplu, alaunul de potasiu, alaunul de crom, maximele corespund axelor A^4, iar minimele, la axele A^3. Suprafaţa va avea deci forma unui balot octaedric, cu convexitatea în direcţia axelor A^4 şi concavitatea în direcţia axelor A^3. În ambele cazuri, secţiunile perpendiculare pe cele patru axe A^3 sînt circulare.

Variaţia coeficientului de elasticitate în diferitele direcţii ale unui plan poate fi urmărită cu ajutorul figurilor de elasticitate, care reprezintă de fapt intersecţia planului cu suprafaţa de elasticitate.

Figurile 357, *a* şi *b* redau curbele de elasticitate pe feţele de cub (100) şi dodecaedru romboidal (110) la fluorină. Din ultima figură se pot deduce cei trei coeficienţi caracteristici, din direcţiile A^4, A^3 şi A^2: $\varepsilon_{[100]} = 6{,}79 \cdot 10^{-8}$, $\varepsilon_{[111]} = 10{,}96 \cdot 10^{-8}$ şi $\varepsilon_{[110]} = 9{,}92 \cdot 10^{-8}$.

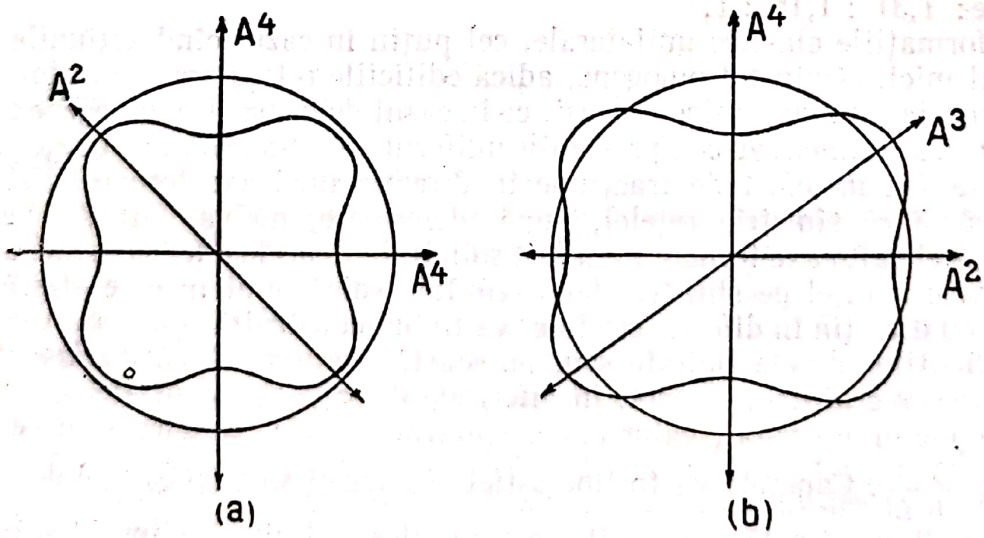


Fig. 357. Secţiuni prin suprafaţa de elasticitate a unui cristal cubic (fluorină):
a — paralel cu faţa de cub; *b* — paralel cu faţa de dodecaedru romboidal.

Mineralele, în opoziție cu metalele și lemnul, sînt puțin elastice. Totuși din punct de vedere al elasticității se observă la minerale deosebiri destul de mari, care pot fi folosite la determinare, dar numai calitativ:

a) mineralele care au o limită de elasticitate mai mare se pot îndoi destul de puternic fără să-și piardă elasticitatea, ca de exemplu micele, care au elasticitatea cea mai mare;

b) alte minerale au o limită de elasticitate mică, nu se îndoaie decît puțin ba chiar rămîn îndoite, astfel sînt: gipsul, talcul, cloritul, aurul;

c) mineralele care se îndoaie ușor, dar au o coeziune foarte mare, sînt maleabile și ductile, ca, de exemplu, aurul, argintul, cuprul, calcozina, argentitul, gipsul;

d) mineralele cu limita de elasticitate mică și coeziunea mică sînt casante ca, de exemplu, stibiul, cuarțul, tetraedritul etc.

În felul acesta pot fi deosebite între ele minerale altfel foarte asemănătoare. De exemplu, calcozina se poate deosebi de tetraedritul de culoare închisă prin faptul că prima este moale, iar al doilea, casant, ceea ce se poate foarte ușor constata cu un briceag. Zgîriind calcozina, pulberea de mineral rămîne pe briceag, pe cînd dacă se zgîrie tetraedritul, acesta fiind casant, părticelele de mineral sar deoparte.

Aplicații la prospectarea subsolului. Proprietățile elastice ale rocilor și mineralelor sînt valorificate de metodele seismice de prospecțiune a subsolului. Aceste metode utilizează deosebirile dintre vitezele de propagare a undelor elastice în diferitele medii naturale, în scopul localizării spațiale a suprafețelor de separație dintre aceste medii. Astfel, viteza de propagare — care crește o dată cu modulul de elasticitate a rocilor — fiind cu mult mai mică în terenurile sedimentare afînate ($v < 2\,000$ m/s) decît în terenurile cristaline și eruptive ($v \sim 5\,000$ m/s), metoda seismică-refracție poate determina cu precizie adîncimea și relieful unui fundament cristalin situat sub un înveliș de depozite sedimentare. În R.P.R., asemenea determinări au fost efectuate cu succes în Bazinul Timișului (Banat), Palazu-Mare (Dobrogea) și în Cîmpia Română.

2. Deformațiile plastice, plasticitatea

Dacă intensitatea forței exterioare care acționează asupra unui cristal întrece limita elasticității, fără ca cristalul să-și piardă coeziunea, atunci deformația pe care o suferă cristalul este permanentă, și cristalul se zice că este *plastic.*

Deformațiile plastice pot fi explicate prin proprietatea pe care o au particulele constitutive ale cristalelor de a se deplasa una față de alta într-un anumit plan sau într-o anumită direcție, fără ca prin aceasta cristalul să se desfacă.

Această deplasare se poate face fie în mod regulat, cu amplitudinea constantă, ca în cazul alunecărilor simple, care duc la formarea maclelor prin presiune, fie cu totul întîmplător, cu amplitudini ce variază în aceeași direcție, de la un plan la altul, ca în cazul translațiilor.

Scanned with OKEN Scanner

a. Alunecări simple sau macle mecanice

Strivind un cristal simplu de calcit și studiind părțile strivite la microscopul polarizant, se observă numeroase lamele ale unei macle polisintetice, a cărei geneză, cum s-a arătat la capitolul maclelor, se explică printr-un transport de plane reticulare, în partea deformată, într-o poziție simetrică față de partea rămasă nedeformată.

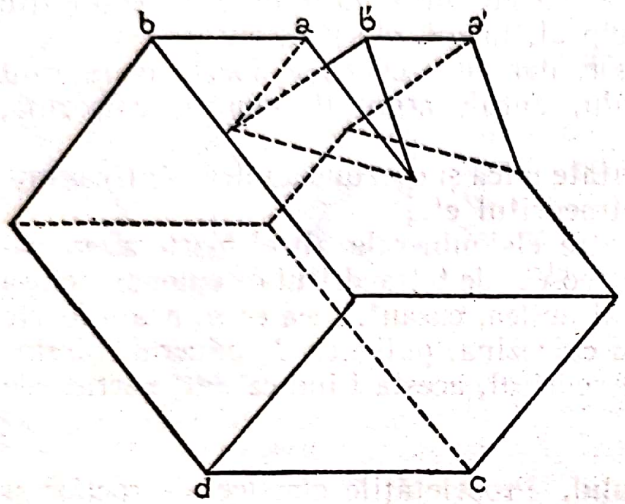


Fig. 358. Alunecare simplă (macla mecanică) la calcit.

Așa cum s-a arătat, prin presarea unei lame de cuțit asupra unei muchii polare a unui romboedru de calcit, se obține deplasarea într-o poziție de maclă a porțiunii cristalului dinspre vîrful A^3.

Volumul părții deplasate nu s-a modificat; de asemenea, unghiul pe care-l fac fețele ce se întretaie în muchia orizontală rămîne același.

În schimb, s-au produs următoarele schimbări cristalografice (fig. 358): 1) vîrful *a*, care era un vîrf polar (A^3), a devenit un colț lateral (*a'*), iar colțul *b*, lateral, a devenit polar (*b'*). Deci axa A^3 iese acum prin *b'* și stă în poziția de maclă cu axa A^3 a părții neschimbate a cristalului; 2) fața care trunchia vîrful *a*, adică baza (0001), în partea deplasată nu va mai fi bază. Unele fețe își schimbă prin urmare indicii.

Mai bine se pot studia transformările într-o secțiune principală care trece prin cele două muchii polare opuse, *ab* și *cd*, și care are o formă rombică (fig. 359).

Prin maclarea de mai sus, rombul *abcd* s-a deplasat și a luat poziția *a'b'cd*. Prin această deplasare s-au făcut următoarele schimbări: diagonala lungă *cb* devine după maclare diagonala scurtă *cb'*, iar cea scurtă *da* se lungește (*da'*).

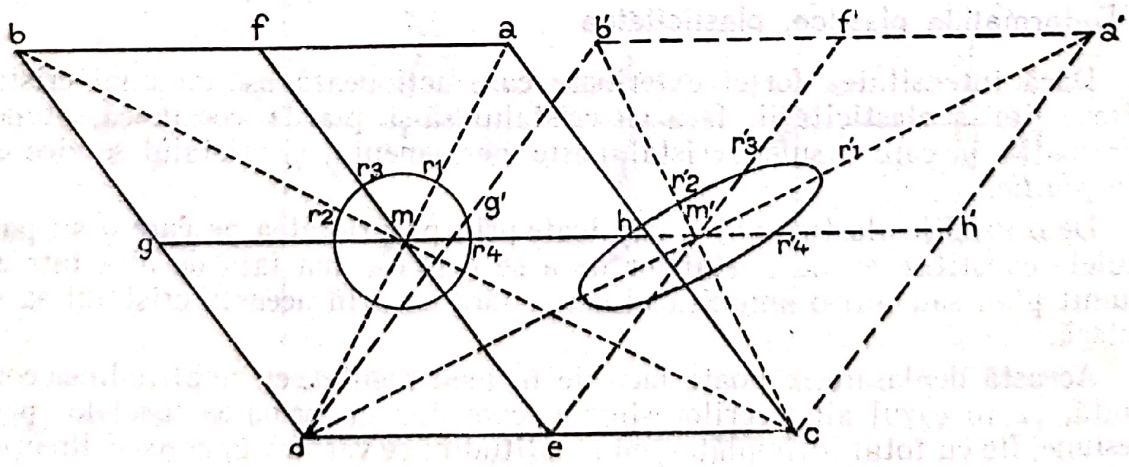


Fig. 359. Explicarea geometrică a deformației omogene produse prin alunecarea simplă.

Aceste două direcții din secțiunea noastră au suferit deci schimbările cele mai mari.

Au rămas însă neschimbate: 1) laturile rombului ($ab = b'a'$, $bd = b'd$ și toate dreptele paralele cu ele, deci și dreptele $gh = g'h'$ și $ef = ef'$, precum și 2) normala în m (respectiv m') la secțiunea principală și toate dreptele paralele cu această normală.

Există deci două direcții de plane în cristal ale căror drepte nu suferă nici o schimbare de lungime. Acestea sînt: planele paralele cu planul ce separă partea deplasată de partea fixă a cristalului și planele paralele cu fața a cărei diagonală este *ac*. În toate direcțiile cuprinse în aceste două sisteme de plane paralele, distanțele între puncte rămîn aceleași și după deformare.

În oricare alte direcții, diferite de cele de mai sus, punctele unei drepte din poziția inițială stau tot pe o dreaptă în poziția deplasată, dar distanțele între puncte sînt de obicei mai mari sau mai mici.

În lumina celor arătate mai sus, un cerc cu raza 1 și cu centrul în m din secțiunea principală *abcd* va lua, după deformare, forma unei elipse. Diametrele cercului din direcțiile *gh* și *ef* își păstrează lungimea în elipsă, pe cînd diametrele din direcția diagonalelor rombului se deformează și devin respectiv axa mare și axa mică a eclipsei și stau în raportul $m'r_1' : m'r_2' = 1{,}41 : 0{,}71$ (fig. 359).

Luînd acum în considerare o sferă de calcit cu centrul în m și cu raza 1, toate secțiunile acestei sfere paralele cu planul secțiunii principale devin după deformare elipse, iar sfera devine un elipsoid turtit. Diametrul sferei în direcția normalei în m, cum s-a arătat mai sus, își păstrează aceeași lungime și în elipsoid. Acesta, avînd trei diametre egale, necomplanare posedă două secțiuni circulare k_1 și k_2 (fig. 360), care sînt intersecțiile elipsoidului cu cele două plane în care nu are loc nici o deformație: *planul de alunecare*, a cărui urmă este *g'h'*, respectiv *AB*, și *planul de deformație nulă*, a cărui urmă este *ef'*, respectiv *OC* și ale cărui puncte străbat cea mai mare distanță unghiulară în timpul deformației (fig. 359, respectiv 360).

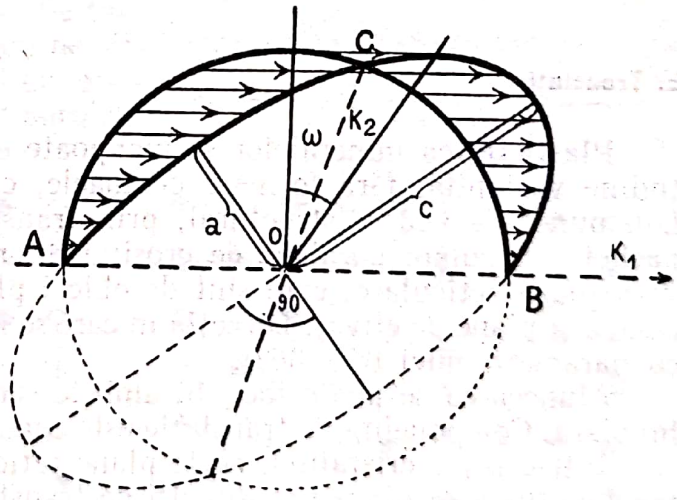


Fig. 360. Alunecarea simplă este o proprietate fizică de simetrie elipsoidală.

Rezultă, așadar, că alunecarea simplă sau *macla mecanică este o proprietate elipsoidală* și poate fi considerată ca o deformație regulată a cristalului ce constă dintr-o alunecare progresivă a unor strate sau plane reticulare cu anumită orientare de-a lungul unei anumite direcții. Această alunecare se face proporțional cu depărtarea planelor reticulare de la un plan limită rămas fix, care separă partea deformată a cristalului de restul lui. Amplitudinea alunecării este dată de unghiul ω, dintre cele două poziții ale normalei la planul

de alunecare. Alunecarea se face numai într-un singur sens al direcției. Este deci polară. Componenta de alunecare este egală cu o fracțiune de parametru. În felul acesta ia naștere o maclă, partea deformată stînd în poziție simetrică prin reflexie față de partea nedeformată, în raport cu planul de alunecare, care devine plan de maclă.

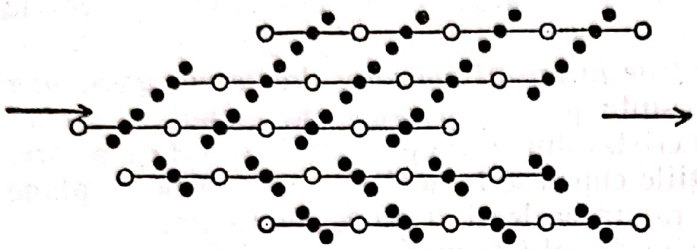


Fig. 361. Explicarea structurală a maclei calcitului după fața $(01\bar{1}2)$ produsă prin alunecare simplă.

În structura maclei mecanice a calcitului, se remarcă poziția simetrică a grupelor de CO_3 și a șirurilor de Ca de o parte și de alta a planului de alunecare (fig. 361).

În această experiență, planul de alunecare este fața perpendiculară pe secțiunea principală și paralelă cu muchia polară *ab*, deci fața $(01\bar{1}2)$, iar direcția de alunecare este axa de zonă *ab*.

Maclele mecanice sînt de obicei polisintetice. Presiunile care le produc sînt foarte diferite, după natura substanțelor. La calcit, o presiune mică e suficientă pentru a da naștere la alunecări. Calcarele care au suferit presiuni tectonice prezintă totdeauna calcite maclate polisintetic. Lamelele de maclă polisintetică pot apărea chiar numai printr-o simplă încălzire, ca la maclele mimetice.

Alteori, presiunile deformante sînt foarte mari. Așa este, de exemplu, la prelucrarea fierului, care se bazează tot pe alunecările simple și unde pot apărea 12 sisteme de lamele simultan.

b. Translații

Plasticitatea mineralelor se mai poate explica și prin alunecări de amplitudine variabilă, fără formare de macle, care poartă numele de translații. Din punct de vedere structural, prin translație se înțelege alunecarea unor pachete reticulare paralele, de grosimi diferite, dintr-un cristal, de-a lungul unor plane reticulare, care sînt de obicei plane de densitate mare, putînd fi adesea și plane de clivaj. Direcția în care se face translația este un șir reticular cu parametri mici (fig. 362).

Alunecarea se poate face în ambele sensuri ale unei direcții; este deci bipolară. Componenta de translație este egală cel puțin cu o perioadă întreagă.

Într-o rețea cristalină, acele plane reticulare, respectiv șiruri reticulare, vor funcționa ca plane sau direcții de translație, la care prin alunecare vor fi mereu față în față particule constitutive (ioni) încărcate cu electricitate contrară, păstrîndu-se astfel coeziunea cristalului.

Așa, de exemplu, într-o rețea de NaCl, plane de translație sînt planele (110), iar direcții de translație sînt șirurile paralele cu direcția $[1\bar{1}0]$, adică în direcția unei axe A^2; paralel cu această direcție alunecă totdeauna șiruri reticulare încărcate cu ioni de semn contrar (fig. 363, *a*). În direcția [100] nu este posibilă translația din cauză că prin alunecare ionii de același semn

ar ajunge față în față la o distanță mică, ceea ce ar produce desfacerea cristalului din cauza forțelor electrice de respingere ce s-ar produce (fig. 363, *b*).

Translațiile sînt destul de frecvente la minerale și se manifestă prin îndoirile și încrețirile ce se observă adesea la mineralele lamelare, cum sînt micele, cloritele și talcul sau la cristalele de gips și de antimonit.

Cristalele aciculare de antimonit (sistemul rombic) sînt adesea îndoite după axa X, ceea ce provoacă translații după planul (010), în direcția axei verticale (*Z*). Translațiile se trădează prin striații paralele pe o față de bipiramidă și prin dungi și îndoituri pe pinacoidul longitudinal (010).

Un exemplu clasic este *plasticitatea gheții*, care se manifestă, pe o scară mai mare, prin curgerea ghețarilor, fenomen care se datorește translațiilor, cum arată și experiențele următoare:

Se știe că gheața cristalizează în sistemul hexagonal, orientîndu-se cu axa A^6 perpendicular pe suprafața apei. Se taie trei paralelipipede de gheață, cam de dimensiunile 20 × 3 × 3 cm, unul cu baza paralelă cu fața (0001) și axa A^6 paralelă

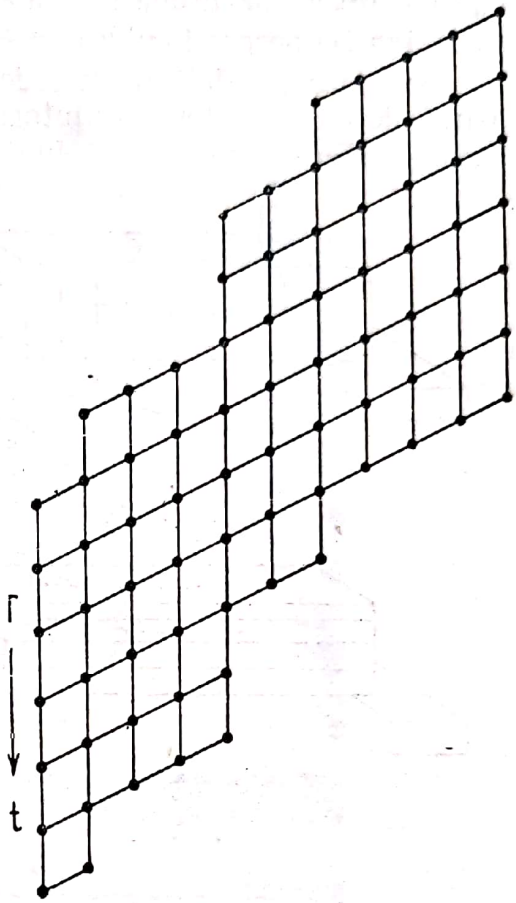


Fig. 362. Explicația structurală a translațiilor:
T — plan de translație; *t* — direcția de translație.

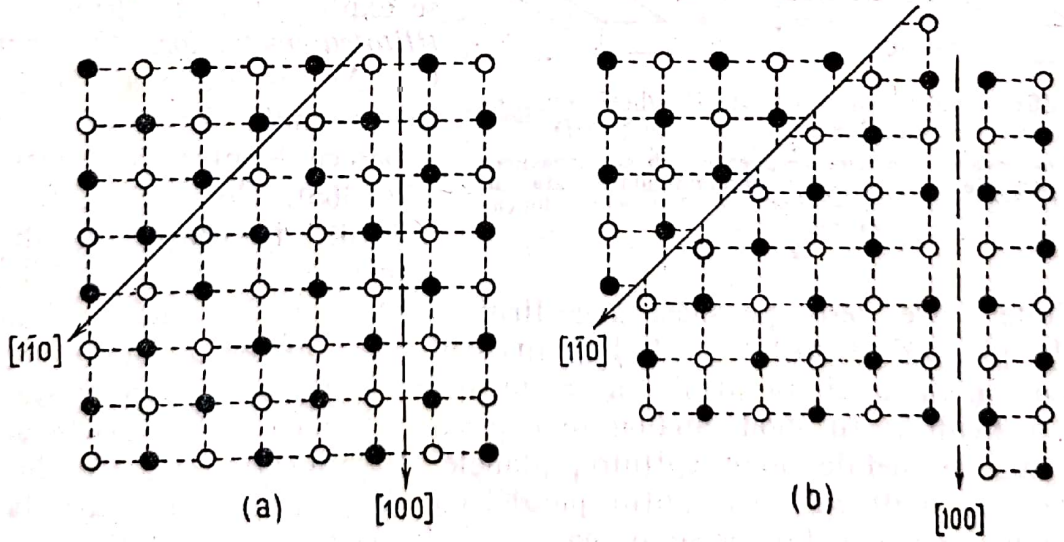


Fig. 363. Plane și direcții de translație (→[1$\bar{1}$0]) și de clivaj (⇢[100]) în rețeaua sării geme, proiectate pe planul reticular (001):
a — înainte de deplasare; *b* — după deplasare.

cu înălțimea, iar celelalte două cu fața (0001) paralelă cu fețele de prismă și cu axa A^6 perpendiculară pe aceste fețe.

Se așază paralelipipedele de gheață cu capetele pe două suporturi și se atîrnă de mijlocul lor, cu ajutorul unei funii, o anumită greutate. La primul paralelipiped se observă că funia se cufundă cu timpul în gheață pe partea superioară, iar în partea inferioară se formează o îndoitură, care se explică prin translația planelor (0001) așezate vertical, dar paralel cu planul în care acționează greutatea atîrnată de funie (fig. 364, *a*).

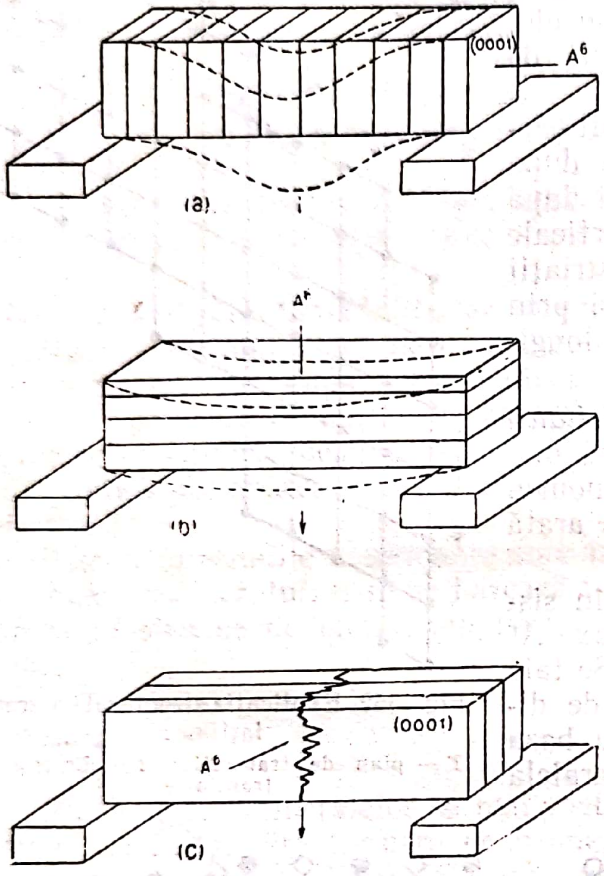


Fig. 364. Explicarea plasticității gheții cu ajutorul translațiilor după planele (0001):
a — îndoirea unei prisme de gheață sub acțiunea unei forțe paralele; *b* — respectiv perpendiculare față de planele (0001); *c* — ruperea prismei cînd forța acționează transversal.

Celelalte două paralelipipede pot fi așezate cu planele (0001) fie orizontal, fie vertical. Repetînd experiența, vom avea în primul caz o ușoară îndoire, analogă cu îndoirea unui pachet de cartoane (fig. 364, *b*), iar în al doilea caz, paralelipipedul nu se mai poate îndoi, ci se rupe, dacă greutatea este prea mare (fig. 364, *c*).

În același fel, prin lesnicioasa deformație plastică a NaCl după planele de translație, se explică și pătrunderea sării în sîmburele cutelor diapire.

Tot cu ajutorul translațiilor se explică și *maleabilitatea și ductilitatea metalelor*. O sîrmă de Cu, Al sau Pd poate fi întinsă foarte mult fără să se rupă, deoarece intervin translații (fig. 365). Unghiul dintre planul de translație și direcția translației se micșorează treptat și tinde către zero, pe măsură ce firul se subțiază. De obicei, există mai multe plane de translație, astfel că în cazul unei subțieri a firului va intra în funcție fie unul, fie altul din aceste plane, după orientarea cristalografică a firului. În mod analog se explică obținerea foilor foarte subțiri din diverse metale. Prin vălțuire, planele de translație ale metalului se așază mai mult sau mai puțin paralel cu foile. Prelucrarea atît la rece cît și la cald a metalelor se bazează deci, în parte, pe translații.

În categoria acelorași fenomene intră și *figurile de lovire și de presiune*, care se observă la unele minerale.

Dacă se lovește, cu ajutorul unui vîrf ascuțit, o față de cristal de sare sau o lamă de clivaj de mică, se obțin o serie de crăpături sub formă de

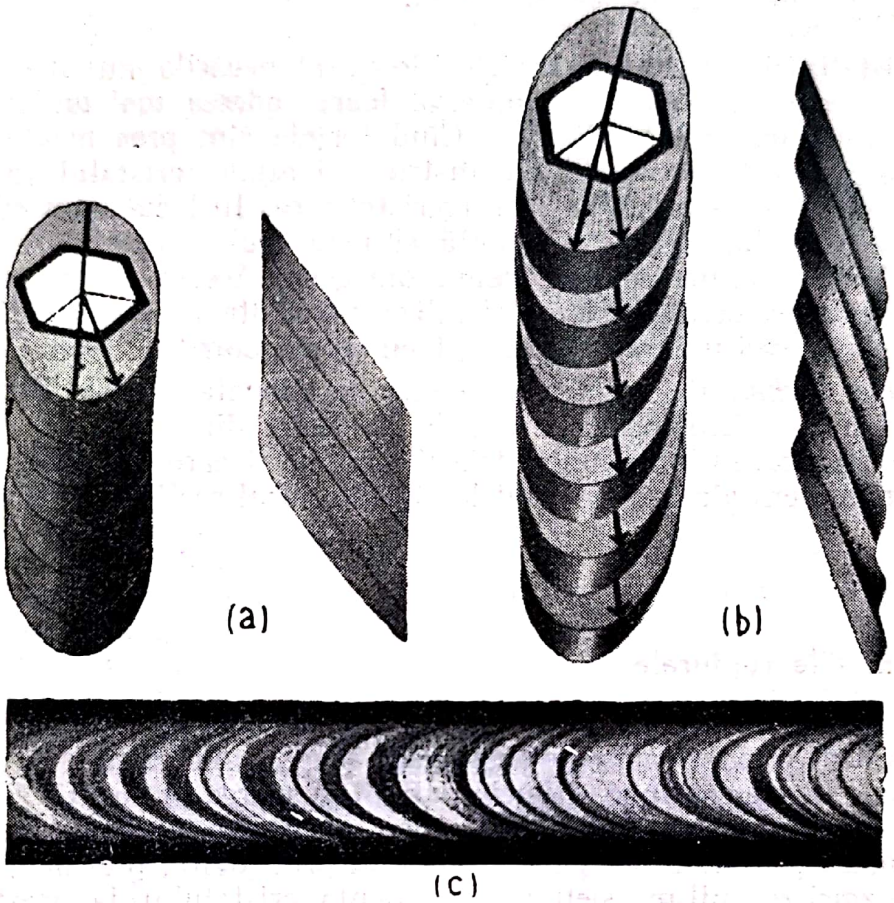


Fig. 365 Explicarea comportării plastice a metalelor la prelucrare cu ajutorul translațiilor:
a,b — situația înainte, respectiv după prelucrare, arătată pe modele; *c* — experimentare pe o sîrmă unicristalină de zinc prin întindere la temperatura de 300°C.

stea cu mai multe brațe, adesea încadrată de alte crăpături paralele cu muchiile feței lovite (fig. 366, *a* și *b*). Figuri analoge se obțin dacă se presează un vîrf bont pe o foiță de mică. Aceste figuri de lovire sau de presiune sînt în concordanță cu simetria cristalului și se explică și ele prin translații.

Figurile de lovire la mică constau dintr-o stea cu șase raze paralele cu muchiile corespunzătoare fețelor (110) și (010). Raza paralelă cu (010) este raza principală. Această rază este de obicei mult mai mare decît celelalte, de aceea servește la determinarea mi-

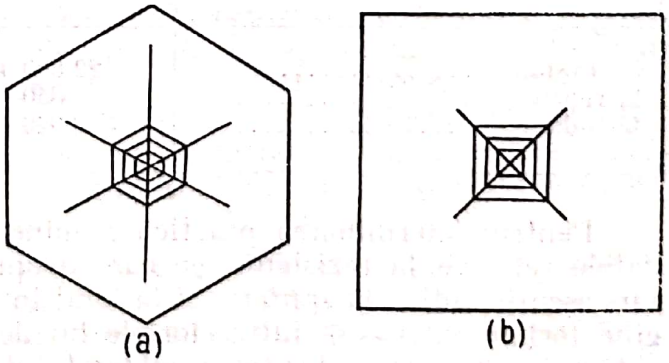


Fig. 366. Figuri de lovire pe fața (001):
a — la mică; *b* — la sarea gemă.

celor. Micele care au planul axelor optice perpendicular pe (010), deci pe raza principală, sînt mice de specia I și acelea cu planul axelor optice paralel cu (010) sînt mice de specia a II-a.

Recristalizări. Teoretic, translațiile și alunecările nu strică rețeaua. Cu toate acestea, în natură se observă foarte adesea mai multe translații deodată, după mai multe direcții. Cînd forțele sînt prea mari, rezultatul este că rețeaua este deranjată sau distrusă și atunci cristalul va avea totdeauna tendința de a o repara prin recristalizare. În locul unui cristal mare cu rețeaua stricată, sau prea îndoită și prea mult maclată, se pot forma agregate de cristale, mai mici, cu rețele omogene. Acesta este cazul metalelor prea puternic prelucrate. Ele recristalizează printr-o ușoară încălzire. Tot astfel, unele sulfuri naturale: galenă, blendă, calcopirită.

Planele Boehm. De asemenea trebuie menționate planele Boehm, care sînt vizibile la microscop la cristalele de cuarț din rocile care au suferit presiuni tectonice, în forma unor striații paralele și care dau indicații asupra mișcărilor diferențiale care au avut loc în interiorul rocilor din timpul deformațiilor.

3. Deformațiile rupturale

Dacă forțele exterioare care acționează asupra unui cristal sînt mai mari decît forțele lui de coeziune, atunci cristalul se sparge în bucăți, este distrus. Forța necesară pentru a sparge sau a rupe cristalul se exprimă în kilograme pe centimetru pătrat. Ea se poate manifesta prin lovire, presiune, tracțiune, torsiune, zgîriere, pilire, șlefuire. Rezistența cristalului la aceste acțiuni variază, în primul rînd, cu direcția, conform simetriei cristalului, și, în general, ea mai variază și cu forma paralelipipedică cu care se experimentează.

Cîteva încercări făcute asupra puterii de rezistență a cuarțului au dat următoarele valori medii:

Rezistența cristalului	În direcția perpendiculară pe axa Z	În direcția paralelă cu axa Z
la presiune	22 800 kg/cm²	25 000 kg/cm²
la rupere	850 „	1 160 „
la îndoire	920 „	1 400 „

Pentru determinarea practică a mineralelor interesează însă mai mult datele relative la rezistența pe care o opun cristalele la pătrunderea unui vîrf ascuțit, adică la zgîriere, și la felul în care cristalul se desface în bucăți cînd forțele exterioare întrec forțele lui de coeziune. Fenomenele din prima categorie constituie duritatea mineralului, iar cele din a doua categorie, clivajul și spărtura.

Scanned with OKEN Scanner

a. Clivajul

Proprietatea pe care o au cristalele de a se desface după fețe plane. În urma acțiunii orientate a unor forțe mecanice externe mai puternice decît coeziunea cristalului, se numește clivaj.

Aceasta este o proprietate discontinuă și este o consecință directă a variației coeziunii cu direcția, deci, în ultimă analiză, o consecință a structurii reticulare a cristalelor.

Așa cum s-a arătat și cu ocazia studiului structurii reticulare planele după care clivează cristalele sînt plane reticulare cu densitatea reticulară cea mai mare și sînt fețe posibile de cristal, adică fețe cu indicii mici și raționali. Din aceste plane însă numai cele din primul ordin de deducție zonală pot fi plane de clivaj. Într-adevăr, simbolul planelor de clivaj cuprinde aproape exclusiv numai cifrele 1 și 0.

În general, numai acele cristale la care se observă deosebiri importante în valoarea coeziunii pot cliva cu ușurință, după direcții diferite. Din punctul de vedere al coeziunii, într-un cristal pot exista mai multe direcții de minimum și de maximum care pot fi clasate, după importanța lor, în relative și absolute. Cristalele clivează după plane perpendiculare pe diferitele direcții de minimum de coeziune, la care corespund clivaje de diferite grade de perfecțiune. Așa, de exemplu, la sarea gemă, în direcția normalelor la fețele de cub există minime absolute, la care corespunde un clivaj perfect după fața de cub, iar în direcția normalei la fața de dodecaedru romboidal există un minim relativ, căruia îi corespunde un clivaj mai puțin perfect.

Faptul că clivajul se produce paralel cu planele reticulare cu densitatea reticulară cea mai mare, care sînt cele mai slab legate între ele, avînd echidistanța între ele cea mai mare, a fost prima dată constatat de A. Bravais. I. V. Vulf a observat însă cel dintîi că nu întodeauna clivajul cel mai bun se face după planele cele mai dense și că clivajul este condiționat nu numai de factori geometrici, ci și de factori electrostatici.

Astfel, comparînd diamantul cu blenda (ZnS), al căror tip structural este la fel, planele reticulare cele mai dens populate cu particule constitutive sînt planele (111), după care urmează planele (110) și apoi (100). Pe cînd însă la cristalele de diamant, formate dintr-un singur fel de atomi, clivajul cel mai bun se face conform regulii lui Bravais, după planele (111), care sînt cele mai dense, la blendă clivajul se face numai după planele (110). Aceasta se explică prin faptul că, printr-o foarte mică deplasare de-a lungul acestor plane, vin față în față, la distanțe mici, ioni de același semn, care, prin forța de respingere electrostatică ce se produce, provoacă despicarea cristalului de-a lungul acestor plane. Planele (111) de la blendă, fiind formate alternativ dintr-un singur fel de ioni, totdeauna vor veni față în față ioni de semn contrar, încît ele nu vor cliva niciodată, fiind în schimb bune plane de translație.

La sarea gemă, atît planele (100) cît și planele (110) pot funcționa și ca plane de clivaj și ca plane de translație. Din figura 367 rezultă, conform celor explicate mai sus, că dacă se imprimă într-un plan reticular (100) o mică deplasare în direcția unei axe cuaternare, cristalul va cliva, iar dacă deplasarea se face după direcția unei axe binare, va avea loc o translație,

Scanned with OKEN Scanner

fără ca cristalul să se desfacă. Aceeași observație se poate face și pentru planele (110), cu precizarea că clivajul după (100) este mai bun ca după (110), echidistanțele planelor după (100) fiind mai mari.

Dacă se clivează un cristal în toate direcțiile echivalente, se obține *forma de clivaj* a acelui cristal. Un cristal poate cliva în același timp după mai multe forme. Acestea sînt centrosimetrice, deoarece coeziunea este o proprietate bivectorială: fiecărui plan de clivaj îi corespunde un plan paralel în sensul opus. Ele se grupează în șapte clase de simetrie, cîte una de fiecare sistem cristalografic. Formele de clivaj pot fi, ca și formele poliedrice, forme deschise sau forme închise. După felul acestor forme și ținînd seama de direcțiile de minimum de coeziune, se pot deosebi mai multe feluri de clivaje.

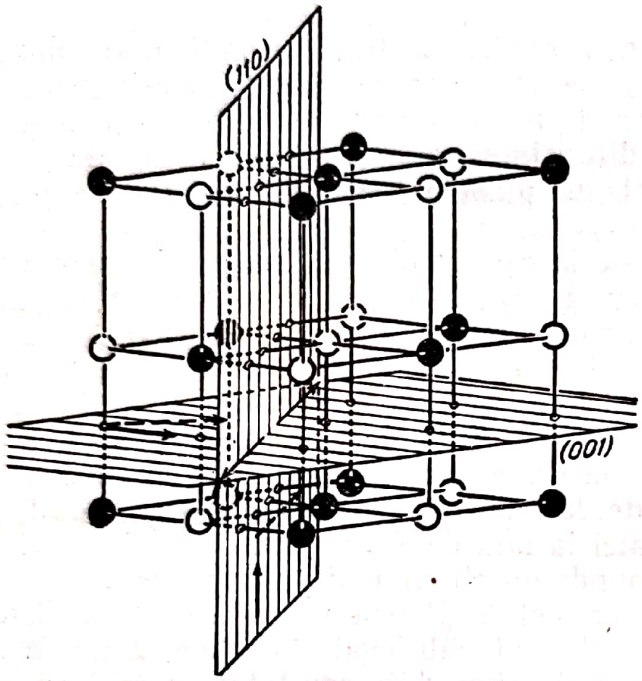


Fig. 367. Explicarea structurală a clivajului și translațiilor în planele (010) și (001) la sarea gemă. Săgețile pline indică direcțiile de clivaj, săgețile întrerupte, direcțiile de translație.

În sistemul cubic, unde minimele de coeziune corespund cu axele A^4, A^3 sau A^2, există trei feluri de clivaje: cubic ($\perp A^4$), ca, de exemplu, la: sarea gemă, galenă, pirită; octaedric ($\perp A^3$), la diamant, la fluorină; dodecaedric ($\perp A^2$), la blendă.

În sistemul hexagonal, minimele de coeziune coincid mai ales cu axa principală și mai rar cu direcțiile perpendiculare pe această axă sau cu normala unei bipiramide. Clivajul poate fi deci: pinacoidal (bazal), ca la beril; prismatic, ca la apatit; bipiramidal, ca la piromorfit.

În sistemul pătratic, se găsesc aceleași clivaje: pinacoidal, la apofilit; prismatic, la rutil; bipiramidal, la anataz.

În sistemul romboedric, se întîlnesc două feluri de clivaje: după pinacoidul bazal, la grafit; după fețele de romboedru, la calcit.

În sistemul rombic sînt următoarele feluri de clivaje: pinacoidal, la anhidrit, după cei trei pinacoizi; la baritină, după pinacoidul bazal; prismatic, la aragonit și la baritină; bipiramidal, la sulf.

În sistemul monoclinic, clivajul poate fi: pinacoidal bazal, la mică, talc și clorit (001); pinacoidal lateral, la ortoză și gips (010); prismatic, la augit și hornblendă (110).

În sistemul triclinic, toate clivajele sînt pinacoidale. La plagioclaz, de exemplu, există un clivaj perfect după (001) și altul după (010).

Pentru determinarea mineralelor este uneori importantă cunoașterea *unghiului* pe care-l fac clivajele lor. Astfel, dacă se află secțiuni transversale

în amfiboli și augite, se pot deosebi aceste două minerale cu ajutorul clivajului (fig. 368 și 369). La amfiboli, clivajele prismatice fac un unghi de cca. 124°, iar la piroxeni, unghiul acestor clivaje este de cca. 88°.

În caracterizarea mineralelor, fie megascopic, fie microscopic, intră și *calitatea clivajului*. Pot fi deosebite diferite feluri de clivaj după gradul de

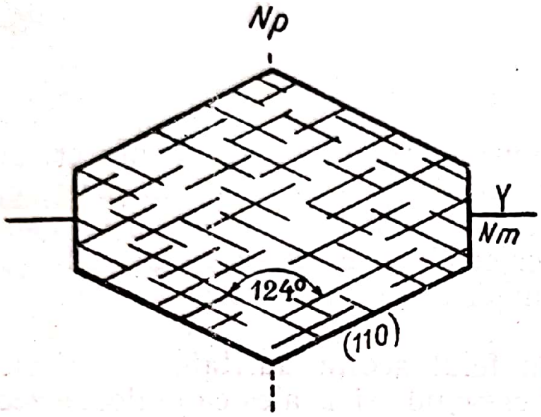


Fig. 368. Clivajul hornblendelor.

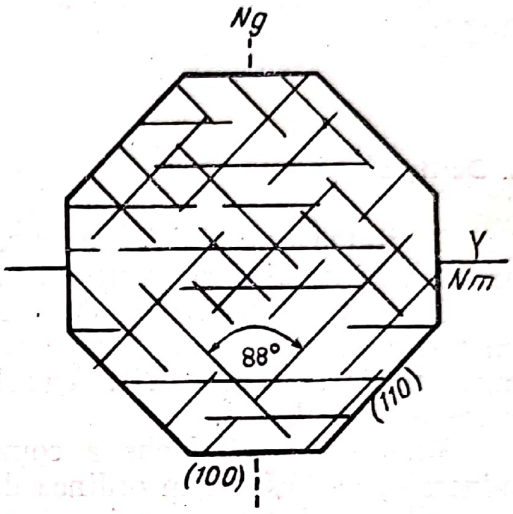


Fig. 369. Clivajul augitelor.

perfecțiune a suprafeței de separație, calitate strîns legată de felul și tăria legăturilor reticulare între planele respective, dar care nu poate fi încă definită cantitativ. Din această cauză, se observă neconcordanțe în ceea ce privește calificarea clivajului la diferiți autori.

Astfel, în mod practic, un clivaj se zice că este *perfect* dacă se obține foarte ușor printr-o acțiune mecanică și dacă suprafața de separație este perfect plană. Planul de clivaj reflectă puternic lumina și dă un luciu adamantin, metalic sau sidefiu. Acest din urmă luciu provine din interferența luminii pe planele paralele cu fața de clivaj, care s-au format în timpul lovirii. Exemple de minerale cu clivaj perfect sînt: mica, cloritul, gipsul, galena, blenda, topazul, feldspații după (001).

Mineralele cu structură stratificată, cum sînt micele și cloritele, prezintă un clivaj lamelar, desfăcîndu-se în foi subțiri.

Cînd clivajul se face destul de ușor și fața de clivaj este încă plană și are un luciu mai mult sticlos, atunci clivajul este *bun*, ca, de exemplu, la calcit și baritină, la fluorină, la amfiboli după (110), la feldspați după (010). Clivajele perfecte și bune corespund la minime de coeziune accentuată.

La minime de coeziune mai puțin marcate corespund clivaje *potrivite*, cum sînt la piroxeni după (110), la feldspați după (110) și ($1\bar{1}0$), și clivaje *imperfecte*, ca, de exemplu, la sulf, olivină, granați, apatit, casiterit, cuarț după fața de romboedru. Fața de clivaj nu este tocmai plană, iar luciul ei este mai mult gras.

Spărtura. Prin lovire, cristalele cu clivaj perfect și bun se pot sparge în fragmente de cristale mici limitate de planele de clivaj, ca, de exemplu, galena și sarea gemă, care se desfac în cuburi, sau calcitul, în romboedri. Cristalele cu clivaj slab se sparg de obicei în bucăți limitate de suprafețe neregu-

late. Felul în care se sparge un mineral este adesea caracteristic. După calitatea suprafeţei de spărtură se pot distinge: spărturi concoidale cu suprafeţe curbe, al căror luciu este gras sau unsuros, ca, de exemplu, la cuarţ, opal, obsidian, sticlă; colţuroase, cum se observă la metalele native; aşchioase, ca la corindon, turmalină şi vesuvian; fibroase, ca, de exemplu, la hornblendă şi la gips, care se datoresc alternării foarte dese a două clivaje perfecte. Suprafaţa spărturii poate fi netedă sau aspră.

b. Duritatea

Duritatea este rezistenţa pe care o opune suprafaţa netedă a unui cristal pătrunderii unui vîrf ascuţit dintr-o altă substanţă ce alunecă deasupra ei.

Dacă se iau un cristal de calcit şi o aşchie ascuţită de cuarţ şi se apasă un vîrf ascuţit al cuarţului pe o faţă a calcitului, se va vedea că vîrful de cuarţ zgîrie faţa de calcit. Aceasta înseamnă că cuarţul are o duritate mai mare decît calcitul.

Mineralogul F. Mohs a comparat în felul acesta duritatea diferitelor minerale, le-a aşezat în ordinea durităţii crescînde şi a ales ca etaloane zece minerale mai importante şi mai uşor de obţinut în bucăţi mai mari, stabilind următoarea scară de duritate:

1. talc	4. fluorină	7. cuarţ
2. gips	5. apatit	8. topaz
3. calcit	6. ortoză	9. corindon
		10. diamant.

Cu ajutorul scării de duritate se poate determina care este duritatea unui mineral; în felul acesta se limitează şi cercetările noastre pentru identificarea lui.

Pentru o orientare prealabilă, se încearcă duritatea mineralului cu unghia, apoi cu un briceag de oţel sau cu o bucată de sticlă. Mineralele ce se zgîrie cu unghia au duritatea 1—2. Cele care nu se zgîrie cu unghia, dar se zgîrie cu briceagul sau cu sticla, au duritatea mai mare ca 2 şi mai mică decît 5 (sticla = 5). Iar cele cu duritatea mai mare ca 5 zgîrie la rîndul lor sticla.

Mineralele etaloane pot fi înlocuite în parte prin obiecte care corespund următoarelor durităţi (propunerea prof. N. K. Razumovski).

1. — creion moale nr. 1;
2. — ace din sîrmă moale de aluminiu;
3. — ace de cupru roşu sau monedă de cupru;
4. — ace din sîrmă de fier;
5. — sticlă obişnuită;
6. — lamă de briceag din oţel de calitate;
7. — pilă.

Gradele de duritate din scara lui Mohs sînt cu totul arbitrare, diferenţele de duritate între două grade succesive fiind cu totul neegale; astfel durităţile 3 şi 4 sînt foarte apropiate, pe cînd 9 şi 10 sînt foarte depărtate între ele. Cu toate acestea, scara lui Mohs este foarte folositoare, deoarece cele mai multe minerale prezintă deosebiri de duritate foarte mari şi se

repartizează cam în mod egal în lungul scării de duritate. Așa, de exemplu, oxizii și silicații se repartizează mai ales în regiunea 6—8, carbonații, sulfații, fosfații, sulfurile au duritatea 3—5, iar mai jos vin mineralele solubile în apă și cristalele ce se obțin de obicei în laborator.

Scara lui Mohs avînd o valoare mai mult calitativă, s-au făcut încercări de înlocuire a ei cu o serie de valori cantitative, întrebuințîndu-se pentru aceasta diferite metode mai precise, prin care să se poată determina rezistența cristalelor la diferite acțiuni mecanice de uzură, ca, de exemplu: șlefuirea, zgîrierea, percusiunea etc.

Metoda prin șlefuire. Se ia o anumită cantitate de pulbere de șlefuit, carborundum sau șmirghel, se așază pe o placă de sticlă sau de metal (de 4 cm²) și se freacă o față a mineralului de studiat un timp limitat (8 minute). Se cîntărește mineralul înainte și după șlefuire și se determină pierderea de volum pe care a suferit-o. Inversul acestei valori este *duritatea relativă* a mineralului. S-a observat că valorile obținute variază și ele cu durata de șlefuire, cu presiunea, viteza de frecare, cu mărimea și poziția feței șlefuite.

Astfel, s-a stabilit următoarea scară de duritate relativă (după Rosiwal), luînd duritatea cuarțului = 100 (tabela 9).

Tabela 9

Duritatea relativă (de șlefuire) și microduritatea unor minerale cristalizate în comparație cu scara lui Mohs

Mineralul	Fața	Scara lui Mohs	Scara lui Rosiwal	Indicii Hrușciov
Talc	—	1	0,59	2,4
Gips	(010)	2	0,36	36
Sare	(100)		1,18	
Sare	(111)		1,35	
Calcit	medie	3	2,90	109
Fluorină	(111)	4	2,85	
Fluorină	(100)		3,05	189
Apatit	(0001)	5	3,30	536
Apatit	(1010)		5,19	
Ortoză	(001)	6	17,2	
Ortoză	(010)		25,7	795
Ortoză	(100)		27,7	
Cuarț	(0001)	7	100	1 120
Topaz	(001)	8	86,6	
Topaz	(110)		121	1 427
Corindon	medie	9	949	2 060
Diamant	—	10	—	10 060

Din comparația acestor scări de duritate, se vede că distanța între gradele mici ale scării lui Mohs este foarte mică, pe cînd între gradele 6 și 10 ea este din ce în ce mai mare.

Metoda prin sfredelire. Cu ajutorul unui sfredel prevăzut cu un vîrf foarte dur se fac găuri de aceeași adîncime în diferitele fețe ale unui mineral sau în fețe de minerale diferite. Numărul de rotații efectuate pentru sfredelirea găurilor dă o măsură pentru rezistența la sfredelire a mineralelor.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda prin zgîriere. Sclerometrul. Prin cele două metode descrise mai sus nu se poate urmări duritatea mineralului în diferitele direcţii ale unei feţe. Observaţia a arătat însă că duritatea variază cu direcţia pe aceeaşi faţă de cristal şi poate varia în cele două sensuri opuse ale unei direcţii. Un exemplu clasic în această privinţă este distenul, care pe faţa (100), în direcţia axei verticale, are duritatea 5, iar în direcţia perpendiculară axei, duritatea 7.

Variaţiile durităţii se pot urmări cu ajutorul unor aparate numite sclerometre. Un astfel de aparat este cel schematizat în figura 370. El este construit dintr-un cărucior *A*, care poate fi mişcat cu ajutorul unor greutăţi *G*. Pe o măsuţă *B*, ce poate fi rotită în jurul unui ax vertical, se aşază cristalul *Cr* de studiat.

Deasupra cristalului, la capătul unei pîrghii, este montat un vîrf ascuţit de oţel sau de diamant *V*. Se apasă vîrful ascuţit pe faţa cristalului cu ajutorul unor greutăţi ce se pun pe talerul de la capătul pîrghiei şi se trage căruciorul. Ca să se obţină o zgîrietură vizibilă, va trebui să se apese vîrful ascuţit cu greutăţi variabile, după duritatea cristalului. Greutatea necesară pentru a produce prima zîgrietură vizibilă pe faţa cristalului este măsura directă a durităţii.

S-a dovedit că duritatea feţelor corespunzătoare planelor reticulare de densitate mare este mai mare decît duritatea feţelor corespunzătoare unor

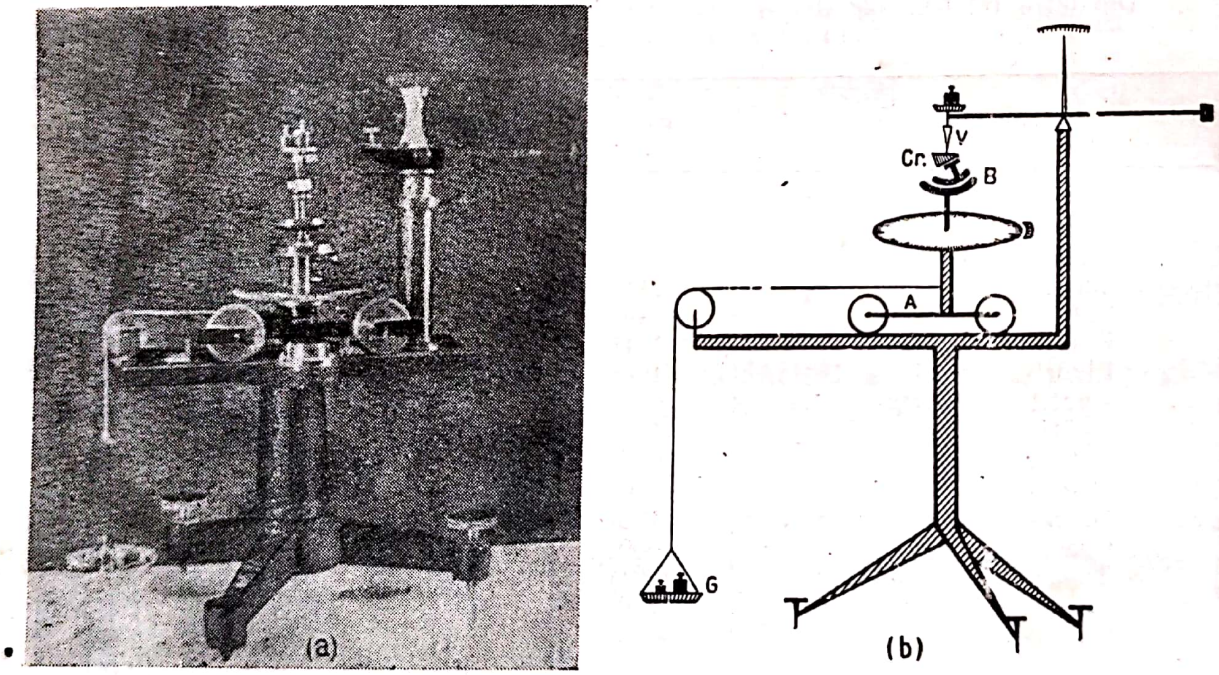


Fig. 370. Sclerometrul lui Seebeck:
a — aparatul ; *b* — schema de funcţionare.

plane reticulare de densitate mai mică. Aceasta o ştiau de mult giuvaergiii care prelucrau cristalele de diamant, la care feţele de octaedru cu aşezarea cea mai compactă a particulelor constitutive sînt cele mai dure, după care urmează valori descrescînde ale durităţii, feţele de dodecaedru romboidal şi apoi cele de cub cu densităţi reticulare progresiv mai mici.

Scanned with OKEN Scanner

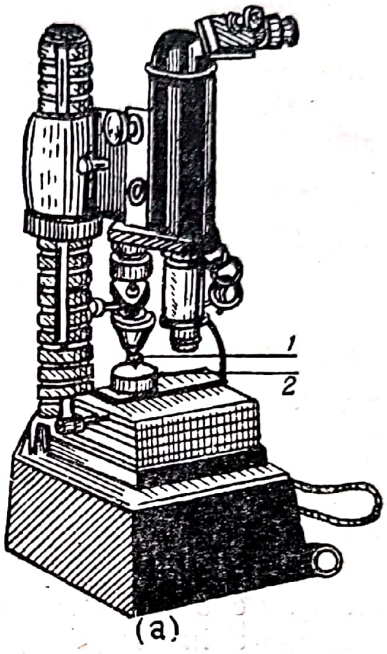
Metoda prin imprimare. Pentru determinarea durității (microdurității) mineralelor și metalelor s-au construit aparate pentru încercat duritatea, numite *durimetre*, prevăzute cu un dinte de diamant de formă piramidală care se aplică, prin intermediul unui anumit dispozitiv, pe suprafața obiectului de studiat. Un astfel de aparat este durimetrul lui M.M. Hrușciov și E.S. Berkovici (fig. 371), prevăzut cu un dispozitiv cu o piramidă pătrată de diamant și un microscop.

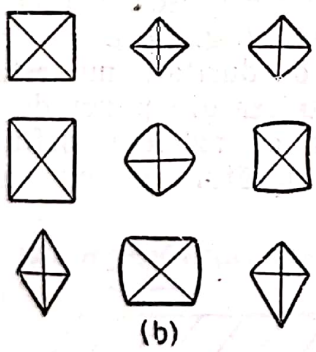
Se prepară o suprafață luciată care se apasă cu dintele de diamant. Se formează o gropiță ale cărei dimensiuni sînt invers proporționale cu duritatea.

Se aplică formula:

$$H = 2 \sin \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{G}{l^2},$$

H fiind duritatea, în kg/mm²;
G — greutatea aplicată pe dinte, în kg;
l — lungimea diagonalei gropiței, în mm;
α — unghiul dintre fețele opuse ale piramidei de diamant (136°).





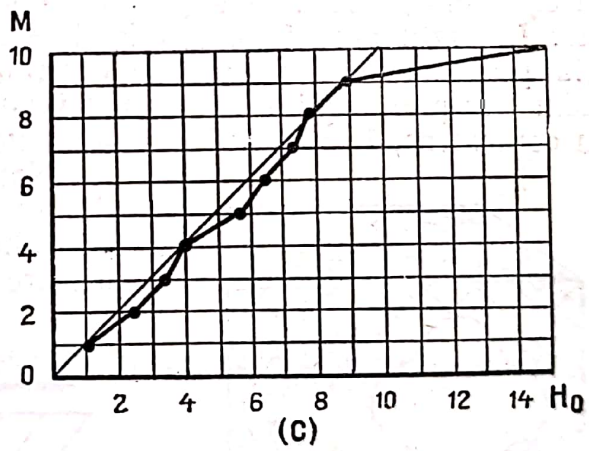


Fig. 371. Durimetrul cu o piramidă de diamant:
a — aparatul; *b* — forma gropițelor produse prin apăsarea piramidei de diamant; *c* — relația între valorile scării lui Mohs (*M*) și indicii microdurității ai lui Hrușciov (*Ho*). *1* — piramida de diamant; *2* — corpul de cercetat.

S-au stabilit, în felul acesta, următoarele valori pentru mineralele etaloane din scara lui Mohs: talc 2,4 gips 36, calcit 109, fluorină 189, apatit 536, ortoză 795, cuarț 1120, topaz 1427, corindon 2060, diamant 10 060.

Valorile durității după Mohs sînt aproximativ proporționale cu rădăcina cubică a indicilor de microduritate conform relației:

$$H_0 = 0{,}7 \sqrt[3]{H}.$$

În locul piramidei de diamant se poate folosi și o bilă mică de oțel. Dimensiunile adînciturii obținute prin apăsarea bilei de oțel întră în calculul indicelui de microduritate (indicii Brinell). Aceste durimetre se folosesc mai ales în tehnica prelucrării metalelor.

Metoda sclerometrului cu pendul (Kuznețov și Lavrențeva). La capătul unui pendul se montează un vîrf ascuțit care se reazemă pe fața cristalului de studiat. Se imprimă pendulului o mișcare de oscilație. Viteza cu care se amortizează mișcarea pendulului pînă la oprire este o funcție a durității.

Relațiile dintre duritate și structura cristalului. Duritatea variază însă cu direcția în cristal. Într-adevăr, cercetînd, prin zgîriere, o față de cristal și determinînd duritatea în diferitele ei direcții, s-a văzut că duritatea variază cu direcția și chiar cu sensul pe aceeași direcție. Reprezentînd valorile durității sub forma de raze vectoare ce pleacă din centrul unei fețe în direțiile corespunzătoare și unind capetele vectorilor, se obține curba de duritate a feței studiate, care arată variația durității cu direcția. Rezultatele obținute prin metoda de mai sus pe diferitele fețe ale unui cristal nu sînt însă comparabile, deoarece duritatea variază chiar de la o față la alta, depinzînd de constituția acestor fețe. Așa, de exemplu, la fluorină curba de duritate a feței de cub diferă de aceea a feței de octaedru, cum se vede din figura 372.

Studiile făcute au arătat că există o strînsă legătură între duritate și clivaj. Pe o față perpendiculară pe un clivaj se observă că duritatea este mai mare în direcția perpendiculară pe urma clivajului și mai mică de-a lungul clivajului, cele două sensuri ale unei direcții fiind în acest caz echivalente. În cazul cînd fața de cristal este oblică pe un clivaj, atunci, în direcția perpendiculară pe urmele clivajului, duritatea variază după cum înaintăm dinspre unghiul obtuz al clivajului spre cel ascuțit (maximum) sau în contrasens, în răspărul clivajului (minimum) (fig. 373).

Noțiunea de duritate nu este definită în mod unitar din punct de vedere fizic (duritatea de zgîriere, șlefuire, imprimare etc.), legătura ei cu structura

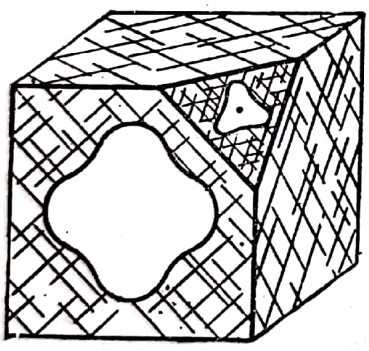


Fig. 372. Curbe de variație a durității pe fețele de cub și de octaedru la fluorină, în relație cu direcțiile de clivaj.

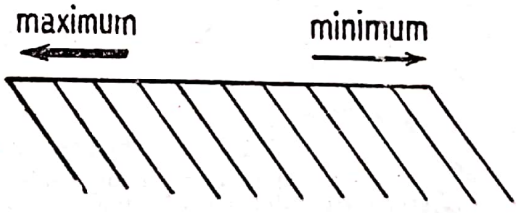


Fig. 373. Variația durității în sensurile opuse ale unei direcții pe o față de cristal oblică în raport cu un sistem de plane de clivaj.

reticulară este însă evidentă. Astfel, la o substanță minerală care poate cristaliza în forme diferite, se observă că duritatea este mai mare la modificația cu volum molecular mai mic, deci cu densitatea mai mare și cu structura reticulară mai compactă.

Astfel, de exemplu, duritatea după Mohs a calcitului este 3, pe cînd a aragonitului este 4, greutățile lor specifice fiind respectiv 2,77 și 2,94. Idem, la modificațiile SiO_2: tridimitul, mai puțin dens (2,26), este și mai puțin dur (6,5) față de cuarț, mai dens (2,65), dar și mai dur (7).

Afară de aceasta, este o strînsă legătură între valența elementelor și distanța între planele reticulare, pe de o parte, și valoarea durității, pe de alta.

Așa, de exemplu, într-o serie de combinații chimice de același tip structural (structura clorurii de sodiu), duritatea variază cu valența, echidistanța planelor reticulare (100) fiind cam aceeași:

	NaF	MgO	ScN	TiC
valența	1	2	3	4
echidistanța în Å	2,3	2,10	2,23	2,23
duritatea după scara lui Mohs	3,2	6,5	7,8	8,9

De asemenea, la combinații de același tip structural și de aceeași valență duritatea este mai mare dacă echidistanța planelor reticulare este mai mică.

Exemple:

	NaF	NaCl
valența	1	1
echidistanța	2,31	2,81
duritatea	3,2	2,5

Relația dintre duritate și tipul de structură poate fi exprimată după formula:

$$H = s \frac{e_A \cdot e_X}{d_0^m}$$

în care:

s este o constantă a tipului reticular;

$m = 4 \ldots 6$, pentru tipul structural NaCl;

e_A, e_X — sarcinile cationului, respectiv anionului;

d_0 — distanța interionică.

În natură, mineralele mai dure rezistă mai bine la alterație, eroziune, transport și fărămițare. De asemenea, pietrele prețioase, avînd duritate mare, își păstrează luciul timp nelimitat.

Scanned with OKEN Scanner

D. Proprietăţi fizice scalare

Proprietăţile fizice scalare ale mineralelor sînt: greutatea specifică şi căldura specifică. Dintre acestea, prima are o mare importanţă practică, fiind o caracteristică foarte preţioasă pentru identificarea mineralelor.

Greutatea specifică

Greutatea specifică a unui mineral este greutatea unui centimetru cub din acel mineral exprimat în grame-forţă pe centimetrul cub (greutatea specifică absolută) sau raportul între greutatea mineralului şi greutatea unui volum egal de apă la temperatura de 4°C (greutatea specifică relativă). Greutatea specifică este constantă la aceeaşi temperatură şi presiune şi nu variază cu direcţia.

Pentru determinări absolut precise necesare calculării datelor optice, greutatea specifică trebuie să fie măsurată cît se poate de exact, arătîndu-se condiţiile în care s-a lucrat şi ce corecţii s-au făcut: în aer, în vid, la temperatura camerei, la + 4° sau la 0°C. Formularea greutăţii specifice ar fi astfel: $Dt_1/t_2/a,t_1$ însemnînd temperatura mineralului, t_2 — temperatura apei ca substanţă de comparaţie, a — măsurători în aer, respectiv v — corecţia la vid.

Astfel, s-au calculat pentru cuarţ următoarele greutăţi specifice relative:

$$\text{în vid: } D^{\circ/4/v} = 2{,}6507$$

$$\text{în aer: } D^{\circ/4/a} = 2{,}6529$$

$$D^{18/4/a} = 2{,}6511$$

$$D^{18/18/a} = 2{,}6547$$

De asemenea se mai fac măsurători de greutăţi specifice la temperaturi înalte, în condiţiile în care s-au format în scoarţa pămîntului foarte multe minerale. Aceste date sînt importante din punctul de vedere al cunoaşterii proceselor de formare a mineralelor.

Dacă un mineral se prezintă în mai multe modificaţii, fiecare modificaţie este caracterizată printr-o anumită greutate specifică. De asemenea, dacă se topeşte mineralul şi se trece în stare amorfă, greutatea specifică va fi alta, de obicei mai mică. Astfel, cuarţul cristalizat are greutatea specifică 2,65, iar sticla 2,23, adularul cristalizat are greutatea specifică 2,56, iar sticla obţinută din topirea lui are 2,35. Apa face excepţie, gheaţa avînd greutatea specifică 0,9.

Se deduce de aici că volumul unei substanţe se micşorează cînd trece din stare fluidă sau amorfă în stare cristalină. De aceea, adeseori se dă în locul greutăţii specifice *volumul specific*, care este volumul unui gram-masă al substanţei respective, $V_{spec} = 1/D$.

Dacă se ia în considerare masa moleculară M a unei substanțe, atunci *volumul molecular*, de M ori mai mare ca volumul specific, este cîtul dintre masa moleculară M și greutatea specifică a acelei substanțe $V_m = M/D$, o mărime mult mai adecvată pentru compararea substanțelor între ele.

Cunoscînd volumul molecular al unei substanțe și numărul de molecule dintr-o moleculă-gram (mol) a unei substanțe, adică numărul lui Avogadro (N), se poate aprecia mărimea paralelipipedului elementar al structurii reticulare a substanței respective, factori importanți în analiza structurală a cristalelor și în explicarea relațiilor cristalochimice (izomorfism, polimorfism) și a relațiilor termodinamice în diversele procese genetice ale mineralelor.

Determinarea greutății specifice a mineralelor se face fie prin măsurarea directă a greutății și a volumului, fie prin aplicarea principiului lui Arhimede, fie prin compararea directă cu greutatea specifică a unor lichide grele.

a) Pentru eșantioane mai mari de minerale, se cîntărește în prealabil mineralul, apoi se cufundă într-un cilindru gradat, plin cu apă sau cu un alt lichid. Nivelul lichidului se ridică, și prin citirea directă a gradației respective se deduce volumul în centimetri cubi al mineralului introdus. Greutatea specifică este cîtul între greutatea mineralului și volumul său astfel determinat.

În cazul fragmentelor mici de minerale se folosește un flaconaș de sticlă etalonat, astupat cu un dop de sticlă prevăzut cu un tub capilar, numit *picnometru* (fig. 374). Se cîntăresc fragmentele de mineral în aer (= g grame); se umple picnometrul cu apă distilată pînă la semnul gravat pe tub și se cîntărește (= p grame); se introduc fragmentele de mineral; se umple din nou picnometrul cu apă pînă la semn și se cîntărește din nou (= p' grame).

Greutatea specifică se obține din formula:

$$D = \frac{g}{p + g - p'}.$$

Fig. 374. Picnometrul.

b) Greutatea specifică se poate determina și cu metode hidrostatice, prin aplicarea principiului lui Arhimede, conform căruia un corp cufundat în apă este supus unei forțe ascensionale egală cu greutatea apei dezlocuite.

Se folosește o balanță, numită *balanță hidrostatică*, cu unul din talere (mai scurt) prevăzut cu un cîrlig, de care se atîrnă, de un fir subțire, mineralul.

Se cîntărește întîi mineralul în aer (= g grame), apoi se cufundă într-un pahar cu apă așezat sub discul cu cîrlig al balanței și se cîntărește din nou (= g' grame), determinîndu-se astfel prin diferență greutatea volumului de apă dezlocuit ($g - g'$), iar greutatea specifică va fi obținută din formula:

$$D = \frac{g}{g - g'}.$$

c) Pentru determinarea greutății specifice a mineralelor se folosesc de obicei *lichide grele* în care se introduc granulele de minerale. Metoda se bazează pe un principiu foarte simplu: fragmentele mineralelor de aceeași greutate specifică cu a lichidului folosit rămîn suspendate în lichid în orice

loc din interiorul lui. Dacă mineralul plutește, se diluează lichidul cu un lichid cu greutate specifică mai mică, pînă ce mineralul se cufundă în lichid fără să cadă la fund, rămînînd suspendat. În acest moment, greutatea specifică a mineralului este egală cu aceea a lichidului. Se determină apoi greutatea specifică a lichidului cu picnometrul sau cu *balanța Mohr-Westphal.* Această balanță (fig. 375) are un braț mai scurt, cu un ac ce arată devierile din poziția de echilibru, și un braț mai lung, cu gradații, de care atîrnă un termometru care se afundă în lichidul a cărui greutate specifică trebuie determinată. În locul termometrului poate fi atîrnată și o capsulă cu fragmentul de mineral și atunci se poate proceda ca și cu balanța hidrostatică. Greutatea capsulei în aer fără mineral *a*, greutatea capsulei cu mineralul în aer *b* și greutatea mineralului în apă *c* se cîntăresc cu ajutorul unor cavaleri pe brațul gradat.

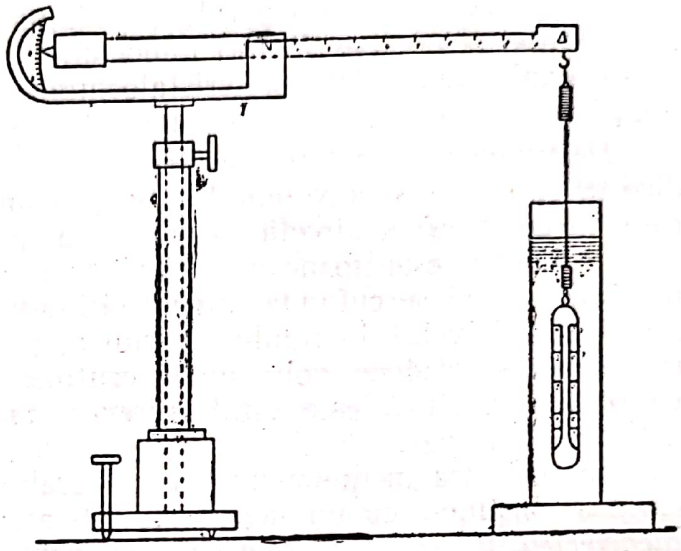


Fig. 375. Balanța Mohr-Westphal.

Greutatea specifică a mineralului este dată de formula:

$$D = \frac{b - a}{b - c}.$$

Pentru o determinare rapidă se pot folosi și o serie de 20 de minerale *indicatoare* în mărimea unui bob de mazăre, cu greutatea specifică determinată; seria începe cu sulful, cu $D = 2{,}070$, și termină cu apatitul, cu $D = 3{,}180$.

Se cufundă pe rînd diverse granule de minerale indicatoare pînă rămîne una în suspensie în lichidul folosit. Se determină în felul acesta atît greutatea specifică a lichidului cît și a mineralului de cercetat.

Lichidele cele mai des întrebuințate sînt: soluția lui Thoulet (KI. HgI_2, în soluție apoasă), cu $D = 3{,}196$; soluția lui Clerici, $D = 4{,}2$ (amestec de malonat și formiat de taliu); bromoformul ($CHBr_3$), $D = 2{,}904$; iodura de metilen (CH_2I_2), $D = 3{,}32$.

Cu ajutorul lichidelor grele se poate face și separarea mineralelor din roci și din amestecuri. Cu oarecare grijă, se pot obține astfel probe curate pentru analiză.

Din punctul de vedere al greutății specifice, mineralele pot fi grupate următoarele categorii:

minerale grele, mai ales metalele grele în stare nativă, ca, de exemplu, Ir 21,6—22,5 Pt 17—19, Au 15,6—19,4, Hg 13,5, Ag 10—12;

minereurile, cu o greutate specifică între 4 și 7,5;

mineralele de gangă, care însoțesc minereurile: 2—3,5;

mineralele de origine organică, cele mai ușoare: petrol 0,6—0,9, ozocherit 0,85—0,98, asfalt 1,1—1,2, chihlimbar 1—1,1, cărbuni 1,1—1,7.

Aplicații practice. *a)*. Pe deosebirea de densitate dintre minereuri și minerale de gangă se bazează prepararea mecanică pe cale umedă a minereurilor, ca, de exemplu: extragerea aurului prin ștampare, metodă folosită în trecut de țăranii minieri în regiunea minelor aurifere din Munții Apuseni, precum și „spălarea" aurului cu șaitrocul, folosit de zlătari și aplicată curent în prospecțiunea aluviunilor pentru separarea aurului și altor minerale grele (ilmenit, magnetit, zircon etc.).

Pe același principiu se bazează și separarea pe mesele vibrante a mineralelor din nisipuri și concentrate (v. fig. 348). Acestea prezintă o serie de șanțuri mai scurte în partea de sus a mesei și treptat mai lungi în partea de jos. Un curent de apă răspîndește nisipul sau concentratul în șanțuri în partea de sus a mesei. Se imprimă mesei o mișcare oscilatorie în direcția șanțurilor. Apa antrenează mineralele ușoare înspre partea inferioară a mesei, pe cînd mineralele grele sînt împinse în șanțuri spre marginea din dreapta, apoi în jos a mesei, ca o rezultantă a mișcării curentului de apă de sus în jos și a mișcării de vibrație a mesei de la stînga la dreapta.

b) Diferența de densitate dintre diferitele minerale și roci stă la baza utilizării pentru descoperirea de zăcăminte de minerale utile în subsol a uneia din cele mai importante metode de prospecțiune geofizică, *gravimetria.*

În aplicarea practică a acestei metode — a cărei teorie matematică are la bază legea atracției universale a lui Newton — se urmărește cartarea variațiilor în cîmpul gravitației. După cum se știe, valoarea gravitației în orice punct de pe suprafața pămîntului depinde de latitudine, altitudine, efectele de maree ale litosferei (atracția luni-solară), topografia terenului înconjurător și de distribuția densității sub suprafața terestră. În prospecțiunea gravimetrică, se urmărește să se izoleze efectul neuniformităților în repartiția spațială a maselor din subsol, și de aceea valorile măsurate pe teren cu aparatul numit gravimetru sînt corectate de efectul tuturor celorlalți factori ce fac să varieze gravitația, spre a se obține anomaliile ei produse numai de distribuția inegală a maselor de minerale și roci de densități diferite.

Anomaliile produse de diferitele structuri geologice sau accidente tectonice, prin excesele ori deficitele de masă prezentate față de rocile înconjurătoare, sînt în general foarte slabe în raport cu intensitatea cîmpului gravitației. Ordinul lor de mărime fiind, în mod obișnuit, de numai cîțiva miligali * față de valoarea cîmpului gravitației, care este aproximativ 980 000 miligali la suprafața pămîntului, se înțelege că au fost necesare mijloace metrologice de foarte înaltă precizie pentru cartarea lor. Astăzi, se folosește în prospecțiunea gravimetrică, aproape exclusiv, instrumentul numit gravimetru, care — în realizările cele mai moderne — a atins o sensibilitate ce-i permite curent să facă determinări pe teren cu precizia de cîteva sutimi de miligali.

---

* În sistemul CGS, accelarația este exprimată în cm/s². Geofizicienii au dat acestei unități numele de *gal*, în onoarea lui Galileo Galilei. Deoarece accelerația gravitației la suprafața pămîntului este 980 cm/s² sau 980 gal și deoarece anomalii de a zecea milioana parte din această valoare au adesea importanță economică sau științifică, a fost luată ca unitate practică pentru accelerația gravitației miligalul, adică a mia parte dintr-un gal.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda gravimetrică şi-a găsit utilizarea mai ales în prospectarea terenurilor sedimentare; nu sînt mai puţin importante însă aplicaţiile sale în masivele cristaline şi în zonele de roci eruptive.

Marile succese, atît la noi în ţară cît şi în străinătate, le-au constituit pentru gravimetrie detectarea masivelor de sare şi a structurilor legate de tectonica sării. Numai pe teritotoriul R.P.R., prin această metodă geofizică s-au descoperit şi conturat cîteva zeci de masive.

Trebuie menţionată însă contribuţia gravimetrică la prospectarea maselor mineralizate din masivele metamorfice, de exemplu, la Palazu-Mare şi la cartarea coşurilor vulcanice din Munţii Apuseni şi a masivelor eruptive noi din estul Bazinului Transilvaniei şi, mai ales, indicaţiile cu totul noi date de ridicările gravimetrice regionale asupra raporturilor tectonice ale unităţilor geologice din diferite părţi ale ţării noastre.

Dăm mai jos o tabelă cu densităţile cîtorva minerale mai importante:

Tabelă de densităţi

1,0	apă	3,2	apatit, fluorină, honblendă, diopsid	4,6	pirotină
2,0	sulf			4,7	ilmenit, tetraedrit molibdenit, zircon
2,1	grafit, opal				
2,2	sare	3,3	augit, olivină		
2,3	gips	3,4	epidot	5	pirită
2,5	leucit, antigorit	3,5	topaz, diamant	5,1	magnetit, bornit
2,6	calcedonie, cuarţ, microclin, ortoză plagioclaz, nefelin	3,6	granat, disten	5,2	hematit
		3,7	staurolit	5,7	calcosină
		3,8	siderit, granat, limonit	6	mispichel
2,7	calcit, beril, plagrioclaz, talc			6,5	cerusit
		3,9	malachit	7	casiterit
2,8	dolomit, clorit, muscovit	4,0	corindon, blendă	7,5	galenă
		4,2	calcopirită, rutil	8	cinabru
2,9	biotit, aragonit	4,4	cromit	8,8	cupru
3,1	magnezit, turmalină	4,5	baritină, stibină	15—19	aur, platină

E. Alte proprietăţi ale mineralelor

1. Flotaţia

O însuşire specială şi foarte interesantă a mineralelor, cunoscută mai de mult şi care este astăzi foarte mult întrebuinţată în practica de preparare a substanţelor minerale utile pentru obţinerea de concentrate cît mai curate de minereuri, cărbuni, silicaţi industriali, este proprietatea specifică a mineralelor de a se uda sau a nu se uda în contact cu apa.

Se numesc *hidrofobe* sau *liofobe* mineralele pe care apa nu le udă, cum sînt, de exemplu: sulfurile metalice proaspete, unii oxizi metalici, metalele grele, cărbunii, diamantul.

Sînt *hidrofile* sau *liofile* substanţele minerale care se udă imediat ce vin în contact cu apa, cum sînt: silicaţii, carbonaţii, sărurile haloide, fosfaţii,

sulfații. Acestea au în general o structură reticulară ionică, prezintă deci legături libere, polare, la suprafața lor.

Această însușire specifică a mineralelor și-a găsit o aplicație practică foarte veche, în Africa de Sud, la minele de diamant, pentru separarea diamantelor din kimberlite * de granații cu care sînt asociate, care au aceeași greutate specifică cu diamantele.

Se obține, întîi prin preparare hidrogravitică, un concentrat din diamante și granați, care apoi este trecut într-un curent puternic de apă peste o masă unsă cu seu și ușor înclinată. Granații, ca silicați, fiind hidrofili, sînt antrenați de curentul de apă, iar diamantele hidrofobe sînt respinse de apă și rămîn lipite de pătura de seu.

Proprietatea mineralelor de a se uda sau nu în contact cu apa prezintă mare importanță în flotație, care este o metodă foarte mult folosită pentru separarea mineralelor utile de mineralele sterile asociate.

Marea dezvoltare pe care a căpătat-o flotația se datorește faptului că prin folosirea unor anumite substanțe chimice, numite reactivi de flotație, s-a ajuns astăzi ca aproape orice mineral care în stare naturală este hidrofil să devină hidrofob, și în felul acesta, prin flotație, să poată fi separat de mineralele hidrofile de care este însoțit.

Reactivii care îndeplinesc această acțiune sînt substanțe organice a căror moleculă are o parte polară cu o pronunțată afinitate chimică pentru mineral, ceea ce face ca moleculele reactivului să se fixeze la suprafața mineralului. Pe lîngă partea polară, molecula reactivului conține un lanț hidrocarbonat, cu pronunțat caracter hidrofob, care conferă mineralului, la suprafața căruia s-a fixat reactivul, însușirea de a nu fi udat de apă.

Concentrarea mineralelor utile prin flotație este precedată de o măcinare fină a minereului și de amestecarea lui cu apă, în care se adaugă o foarte mică cantitate de reactivi. Totodată, în amestecul minereu și apă se introduc numeroase bule de aer, pentru ca particulele minerale care au fost făcute hidrofobe, prin acțiunea reactivilor, să adere la suprafața bulelor de aer și să poată fi separate, o dată cu bulele, de minerale hidrofile care nu aderă la bulele de aer.

În țara noastră flotația are o foarte largă utilizare. Prin acest procedeu se prepară minereurile noastre de cupru (Deva, Bălan etc.) și toate minereurile complexe de la Baia-Sprie, Capnic, Herja, Băiuț, Nistru, Baia-Borșa, Baia-de-Arieș, Ruschița etc. O mare parte din minereurile aurifere de la Brad, Baia-de-Arieș, Săsar etc. se prepară prin flotație. Flotația se aplică la concentrarea grafitului de la Baia-de-Fier. De asemenea a intrat în funcțiune o instalație de flotație pentru concentrarea baritinei la Somova și multe alte instalații de flotație, atît pentru minereuri cît și pentru substanțe minerale nemetalifere.

La Lupeni și la Petrila funcționează instalații de flotație pentru concentrarea claselor foarte fine de cărbune, obținîndu-se la instalația de flotație de la Lupeni un concentrat de cărbune care este folosit la fabricarea cocsului metalurgic.

---

* Roci eruptive foarte bazice purtătoare de diamant care apar în coșuri vulcanice în Africa de sud.

Scanned with OKEN Scanner

2. Radioactivitatea

Unele minerale ale elementelor chimice cu greutate atomică mare, în special mineralele de uraniu și de toriu, au proprietatea de a impresiona placa fotografică, datorită acțiunii chimice a unor radiații emise de atomii de uraniu, respectiv de toriu. Fenomenul a fost descoperit de H. Becquerel în 1896 și apoi studiat de soții Marie și Pierre Curie, care au arătat că el apare la sărurile de uraniu și de toriu și, mai puternic, la minereul de uraniu, pehblenda, în care au descoperit și au reușit să extragă două elemente noi: poloniul și radiul, cu o activitate mult mai puternică decît aceea a uraniului.

Activitatea acestor elemente se datorește fenomenului de radioactivitate, care constă în dezintegrarea spontană a atomilor lor, cu formare de elemente chimice noi cu greutate atomică mai mică (unele mai puternic radioactive chiar decît cele din care s-au format), însoțită de emisiuni permanente de cantități enorme de energie sub formă de radiații notate cu literele α, β și γ. Procesele radioactive sînt independente de temperatură și presiune.

Pentru înțelegerea fenomenului trebuie reamintit că în structura nucleului atomic intră două categorii principale de particule, protonii și neutronii, a căror cantitate caracterizează nucleele diferitelor elemente: numărul de protoni Z este numărul atomic, adică numărul de ordine al elementului în tabloul lui Mendeleev și numărul neutronilor N care este diferența între numărul de masă A și numărul atomic Z. Primele elemente pînă la Ca (elementul nr. 20) au de obicei în nucleele lor un număr egal de protoni și neutroni. În nucleele elementelor mai grele, neutronii sînt în exces față de protoni, ajungînd pînă la proporția 1,6 în nucleele cele mai grele.

Așa de exemplu nucleul uraniului greu $^{238}_{92}U$ conține 92 de protoni și 146 de neutroni.

Nucleele elementelor grele (de la nr. 84 în sus) sînt instabile și sînt supuse dezintegrării radioactive, emițînd:

a) Un curent de particule α, care sînt nuclee de atomi de heliu cu sarcini pozitive (număr atomic 2 și număr de masă 4), proiectate cu o viteză enormă (1/10 pînă la 1/15 din viteza luminii); ele ionizează aerul. Emisia de particule α înseamnă transformarea atomului elementului radioactiv în atomi mai ușori cu număr atomic mai mic cu cîte 2 unități și masa mai mică cu cîte 4 unități.

b) Un curent de particule β^-, care sînt electroni (cu sarcini negative), prin a căror emisie sarcina pozitivă a nucleului crește cu unitatea și masa lui rămîne practic aceeași; viteza lor atinge aproape iuțeala luminii (0,3—0,99 din viteza luminii).

c) Radiații γ, de natură electromagnetică, asemănătoare radiațiilor X, dar cu lungimi de undă mult mai mici, fiind astfel mai penetrante, ele nu sînt constituite din particule încărcate, fiind fotoni; ele se propagă cu viteza luminii.

Prin emisiuni succesive de particule α și de particule β (însoțite de radiații γ), elementele radioactive mai grele se transformă treptat în alte elemente radioactive mai ușoare, cu o durată de viață variabilă, de la fracții de secundă pînă la miliarde de ani, stabilindu-se în felul acesta serii de dezintegrări radioactive succesive, ale căror produse finale sînt întotdeauna cîte un izotop stabil al plumbului, acesta nefiind același pentru toate seriile.

Scanned with OKEN Scanner

Se cunosc *trei serii de dezintegrări radioactive* succesive (fig. 376);

a) Seria uraniului, care începe cu $^{233}_{92}U_1$ și cuprinde 18 nucleizi *, trece prin o serie de produse intermediare cu 8 emisiuni succesive de particule α și deci pierdere de $8 \times 4 = 32$ de unități de masă, avînd ca termen final Ra G sau plumbul din uraniu, de masă atomică 206. Între produsele intermediare sînt radiul, cu timp de înjumătățire ** de 1 622 de ani, emanația de radiu (radon) și poloniul.

b) Seria actiniului, care începe cu izotopul $^{235}_{92}U$ (actinouraniul), cuprinde 15 nucleizi, între care și actiniul, și are ca produs final actiniul D sau plumbul din actiniu, de masă atomică 207.

c) Seria toriului, care începe cu $^{232}_{90}Th$, cuprinde 13 nucleizi și 6 emisiuni succesive de particule α și are ca ultim termen stabil plumbul din toriu, cu masa atomică 208.

În figura 376 sînt arătate transformările radioactive în cele trei serii de dezintegrări, cu redarea timpului de înjumătățire la fiecare termen intermediar al seriilor în secunde (*s*) minute (*m*), ore (*h*), zile (*d*) și ani (*a*)***.

Este important de reținut că după un timp relativ scurt se stabilește un echilibru radioactiv relativ între aceste substanțe, adică, cantitățile relative ale tuturor substanțelor radioactive disponibile la un moment dat sînt constante și între ele este un raport egal cu acela dintre timpurile lor de înjumătățire, fapte ce nu sînt dependente de temperatură și presiune. Așa, de exemplu, făcîndu-se analiza chimică a mineralelor primare de uraniu nealterate, s-a stabilit că — în condițiile de echilibru secular — între cantitatea de uraniu și cantitatea de radiu existente în aceste minerale este un raport constant egal cu $2{,}773 \cdot 10^6$. Acest raport se stabilește în cca. 15 mii de ani.

În schimb, raportul dintre uraniu și produsele lui finale, plumbul din uraniu și heliu, variază treptat, cantitatea de plumb și de heliu produsă prin dezintegrarea urnaiului fiind în funcție de timpul trecut de la nașterea mineralelor radioactive respective.

Aceste fapte stau la baza *calculării vîrstei absolute a mineralelor și rocilor* și a încercărilor de stabilire a unei cronologii geologice absolute (în ani).

Astfel, cunoscînd timpul de înjumătățire al radiului, care este $T_{Ra} = 1\,622$ ani, se poate deduce timpul de înjumătățire a uraniului pe baza raportului dintre cantitățile de uraniu și radiu în condiții de echilibru, calculîndu-se $T_U = 4{,}49 \cdot 10^9$ ani.

Cu ajutorul formulei:

$$t = T_U \cdot 3{,}323 \cdot \log\left(1 + \frac{1{,}158^{206}\,Pb}{^{238}U}\right).^*$$

în care se introduce valoarea lui T_U și a raportului în greutate $^{206}Pb/^{238}U$ din mineralul cercetat, se obține t, vîrsta absolută a mineralului.

În caz că mineralul folosit conține pe lîngă plumb radiogenic și alți izotopi, va trebui să se stabilească cantitatea de izotopi radiogenici ai plumbului

* Nucleizi se numesc atomii care au același număr atomic și același număr de masă.

** Timpul în care se dezintegrează jumătate din numărul atomilor existenți la un moment dat.

*** Afară de seriile de elemente grele menționate, s-a mai descoperit o radioactivitate naturală mai slabă și la alte elemente, ca unii izotopi ai K, Rb, Cp, Sm, Re, C.

Scanned with OKEN Scanner

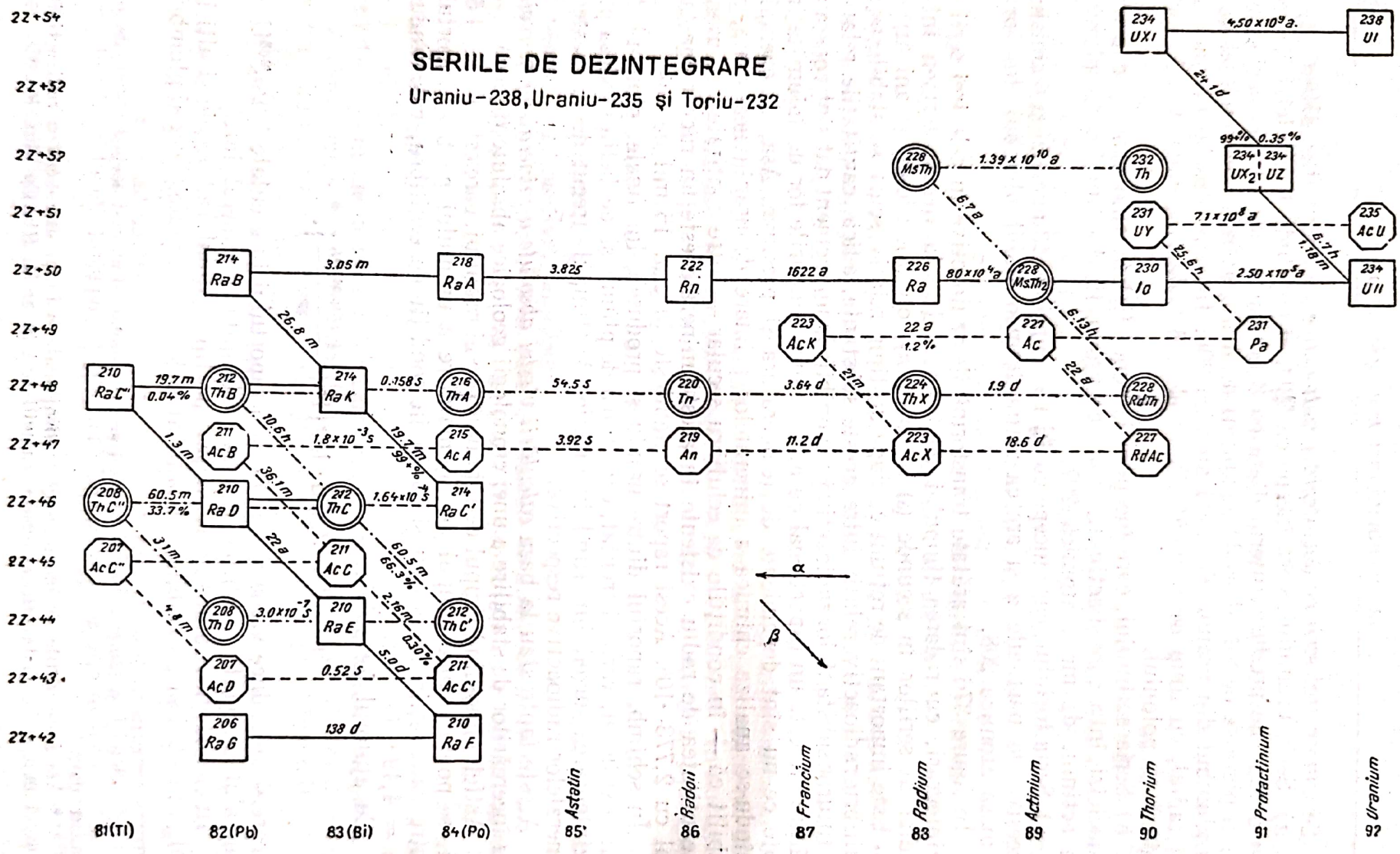


Fig. 376. Seriile de dezintegrare radioactivă.

prin analiza spectroscopică de masă. S-ar putea folosi și raportul heliului, cifrele obținute însă nu sînt sigure, întrucît o parte din heliu în decursul timpului a difuzat în mediul înconjurător.

O metodă simplă și rapidă constă în separarea mineralului radioactiv (de exemplu, zirconul sau monazitul) și determinarea radioactivității (activitatea de emisie de particule α pe mg/h) și a conținutului de plumb în părți pro milion (spectrochimic).

Cu ajutorul formulei $t = \frac{c.\ Pb}{\alpha}$, în care Pb este cantitatea de plumb în părți pro milion, α numărul de particule α emise pe mg/h și c constanta de dezintegrare, care este 2 600 pentru zirconanele uranice, 1 990 pentru cele cu toriu, 2 480 pentru o proporție mijlocie de uraniu și toriu în zircon, se poate calcula timpul t în milioane de ani.

În prezent se folosește metoda argonului bazată pe raportul dintre argon 40 și potasiu 40 din feldspații potasici sau din mice cu potasiu (^{40}K este radioactiv, timpul lui de înjumătățire este $1{,}1 \cdot 10^{10}$ ani).

Se aplică formula lui E.K. Gerling:

$$t = \frac{\left(\log \frac{^{40}A}{^{40}K} + 0{,}1094\right) - \log 0{,}1094}{2{,}39.10^{-10}},$$

în care ^{40}A reprezintă cantitatea de argon radiogenic * în grame pe gramul de mineral, iar ^{40}K este cantitatea de potasiu în grame pe gramul de mineral.

Se mai folosește și metoda stronțiului, bazată pe însușirea rubidiului radioactiv ^{87}Rb de a se tansforma într-un izotop al stronțiului ^{87}Sr. Timpul de înjumătățire al rubidiului 87 este de $6{,}0 \cdot 10^{10}$ ani.

Pentru vîrsta pînă la 25 000 de ani se aplică metoda radiocarbonului ^{14}C, determinîndu-se cantitatea de ^{14}C într-un cărbune istoric sau preistoric (timpul de înjumătățire 5 568 ani).

Pe baza unui bogat material de date obținute din măsurători de vîrstă absolută, după diverse metode, se propune pentru anul 1960 următoarea cronologie absolută a istoriei geologice a pămîntului (tabela 10).

Sînt foarte numeroase *mineralele care conțin elemente radioactive*. Ele se găsesc sub formă de oxizi, silicați, fosfați, vanadați, arsenați, sulfați, carbonați și compuși organici. Cele mai importante sînt:

pehblenda sau uraninitul UO_2 cu 88% uraniu teoretic
torianitul (Th, U) O_2
branneritul (U, Ca, Fe, Th, Y)$_3$ Ti_5O_{16}
daviditul (Fe, Ce, U) (Ti, Fe, V, Cr)$_3$ (O, OH)$_7$
toritul Th (SiO_4)
autunitul $CaO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 8H_2O$
thorbernitul $CuO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5\ 8H_2O$
monazitul (Ce, Y, La, Th) PO_4
xenotimul YPO_4 (Th, U)
carnotitul $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 8H_2O$

* Particulele de ^{40}A au dimensiuni considerabile, din care cauză sînt reținute bine în rețelele mineralelor.

tyuyamunitul $CaO \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 8H_2O$.

thucholitul, substanță asfaltoasă (hidrocarburi) cu conținut de U și Th, TR, silice și apă.

Tabela 10

Scara geocronologică elaborată pe baza datelor determinărilor de vîrstă absolută, pe 1960*

Ere	Perioade, epoci		Timpul în milioane ani la limitele perioadelor, epocilor
Cainozoic	Neogen	Pliocen	10
		Miocen	25
	Paleogen	Oligocen	40
		Eocen	
		Paleocen	70
Mezozoic	Cretacic	superior	100
		inferior	140
	Jurasic		185
	Triasic		225
Paleozoic	Permian		270
	Carbonifer		320
	Devonian		400
	Silurian (Gotlandian)		420
	Ordovician		480
	Cambrian		570
Precambrian IV	(Rifean, Sinean, Proterozoic II)		1 100—1 200
Precambrian III	(Proterozoic I)		1 800—1 900
Precambrian II	(Arhaic)		2 600—2 700
Precambrian I	(Catarhaic)		3 400—3 500

* „Izvestia Academii Nauk S.S.S.R.", Seria gheologhiceskaia, 1960, nr. 10, p. 17—21. Această tabelă a fost întocmită de Comisia pentru determinarea vîrstei absolute a formațiilor geologice de pe lîngă secția de științe geologice și geografice a Academiei de Științe a U.R.S.S. și a fost aprobată pe anul 1960 în cea de-a IX-a sesiune a comisiei.

La unele minerale care conțin cantități mari de substanțe radioactive se observă un fenomen de izotropizare, datorită distrugerii rețelei cristaline prin bombardarea radioactivă, care aduce cu sine schimbarea proprietăților fizice: pierderea clivajului, în schimb, spărtura devine concoidală și luciul de smoală, pierderea anizotropiei optice și a durității, forma cristalină rămînînd însă păstrată.

Așa este cazul toritului tetragonal complet izotropizat. Adesea se observă și la unele ortite (epidot cu ceriu și toriu) din gnaisele cu epidot din valea Sadu un nucleu izotropizat. De asemenea, la zircon (varietatea malacon) se observă fenomene analoge.

Incluziuni mici de minerale radioactive cu conținut de U, Th, Sm pot provoca prin acțiunea particulelor α deteriorarea rețelei mineralului în care

sînt cuprinse, ce se manifestă prin apariția de aureole colorate pleocroice în jurul incluziunii. Astfel, în jurul unor incluziuni de zircon, biotitul se colorează în brun-închis-negru, cordieritul în galben etc. Lățimea acestor aureole este funcție de viteza particulelor α și de timp, fapte care pot fi calculate dînd informații asupra vîrstei mineralului.

În zăcămintele de minerale radioactive, mineralele însoțitoare sînt adesea colorate sub influența radiațiilor elementelor radioactive: dolomitul devine roziu; calcitul, galben; feldspații, roșietici; fluorina, violetă; cuarțul, fumuriu sau violet.

Elementele radioactive sînt concentrate mai mult în partea superioară a globului, în învelișul sialic, mai ales în rocile acide. În special, granitele sînt de 2—4 ori mai bogate în substanțe radioactive decît toate celelalte roci, fie eruptive, fie sedimentare. Radioactivitatea granitelor se datorește uraniului, toriului sau radiului asociate cu pămînturile rare conținute în micile incluziuni de zircon, ortit, zoizit, sfen și apatit, cuprinse în mice, în special în biotit, care este de fapt mineralul cel mai radioactiv, în cordierit, în cuarț și în feldspați.

S-a constatat că mineralele radioactive se concentrează mai ales în stadiul pegmatitic al evoluției unei topituri magmatice. Astfel, în pegmatitele granitice se concentrează pehblenda, autunitul și altele, iar în aplitele granitice se găsește mult zircon radioactiv. În fine, chiar și vinișoarele de epidot și oxizi de fier de origine hidrotermală ce străbat mineralele granitului au o radioactivitate ridicată.

Ținînd seama că prin dezintegrarea radioactivă se produce o cantitate enormă de energie, mai ales calorică, se deduce că *regimul termic al pămîntului* este esențialmente reglat de procesele radioactive ce se petrec în învelișul sialic în care sînt concentrate elemente radioactive.

Se presupune că răcirea globului terestru ar fi mult încetinită din cauza energiei calorice radiogenice ce se produce în scoarță și care contrabalansează pierderile din căldura internă a pămîntului prin iradiere în spațiile cosmice, determinînd chiar încălzirea lui treptată.

Energia calorică radiogenică a crustei provine din dezintegrarea uraniului, toriului, potasiului (prin transformarea izotopului ^{40}K în ^{40}A.).

Avînd în vedere timpii de înjumătățire diferiți ai izotopilor ^{238}U, ^{234}U și ^{232}Th (mai mari decît vîrsta pămîntului) și ai izotopilor ^{235}U și ^{40}K, (mai mici ca vîrsta pămîntului) și avînd în vedere faptul că unii termeni radioactivi au putut dispare complet prin transformare radioactivă, rezultă că debitul termic radiogenic a fost și rămîne variabil în decursul evoluției globului nostru terestru, depinzînd de proporția dintre elementele radioactive în timp, încît deducțiunile referitoare la răcirea sau încălzirea pămîntului nu se bazează deocamdată decît pe ipoteze, iar lupta pentru elucidarea acestei probleme rămîne în continuare.

Fenomenul radioactivității are o covîrșitoare importanță pentru propășirea omenirii.

Aplicațiile radioactivității sînt nenumărate în toate domeniile științei și tehnicii. În domeniul științelor geologice, studiul radioactivității mine-

ralelor are aplicaţii la determinarea vîrstei absolute a mineralelor, a rocilor şi a resturilor fosile. De asemenea, sînt de menţionat aplicaţiile radioactivităţii în tehnica de prospectare şi explorare geologică cu ajutorul unor aparate de numărat particulele emise de mineralele radioactive, numite tuburi numărătoare sau contori Geiger-Müller, precum şi cu ajutorul unor instalaţii speciale de carotaj radioactiv în găurile de sonde, pentru obţinerea de informaţii privind structura terenurilor străbătute şi prezenţa de substanţe minerale utile în subsol.

Scanned with OKEN Scanner

Radiocristalografia

După cum s-a stabilit la începutul acestui manual, materia cristalizată are o structură reticulară, fiind formată din particule așezate în spațiu ca nodurile unei rețele tridimensionale; în jurul fiecărui nod materia este distribuită în mod identic, ceea ce caracterizează omogenitatea reală a cristalelor.

Aceste rețele tridimensionale cristaline pot fi deduse prin repetarea la infinit a unei unități fundamentale — paralelipipedul elementar — al cărui conținut constituie *motivul cristalin*, adică ansamblul atomilor diferiți care intră în compoziția chimică a cristalului.

Considerînd motivul cristalin ca o *moleculă chimică* și pornind de la ideea că ea este cuprinsă într-un paralelipiped elementar, se poate face calculul dimensiunilor și al distanțelor dintre atomii acestei molecule.

Aceste calcule au devenit posibile o dată cu determinarea numărului lui Avogadro*; prin ele s-a putut avea o idee asupra ordinului de mărime a distanțelor intermoleculare în corpurile solide.

Astfel, pentru molecula sării geme (NaCl), cuprinsă într-un paralelipiped elementar de formă cubică, se poate calcula latura cubului elementar, extrăgîndu-se rădăcina cubică din volumul unei molecule de clorură de sodiu.

Mersul calculului:

d^3 = volumul unei molecule de NaCl $= \frac{M}{D}$ cm^3,

în care:

d este latura cubului elementar;

M — masa unei molecule de NaCl, care se obține împărțind greutatea unui mol (23 + 35,46 = 58,46) prin numărul lui Avogadro ($N = 6{,}023 \cdot 10^{23}$);

D — 2,168 densitatea clorurii de sodiu.

Înlocuind în egalitatea de mai sus, avem:

$$d^3 = \frac{58{,}46}{2{,}168 \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23}} \text{ cm}^3 = 4{,}477 \cdot 10^{-23} = 44{,}77 \cdot 10^{-24} = 44{,}77 \cdot (10^{-8})^3$$

$$d = 3{,}546 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 3{,}546 \text{ Å}.$$

Mai tîrziu, cercetările făcute cu ajutorul radiațiilor X au arătat că paralelipipedul elementar al sării geme nu este un cub simplu, ci unul cu fețele centrate și că parametrul lui este mai mare, fiind egal cu 5,62 Å.

---

* Numărul de molecule conținute într-o moleculă gram sau mol dintr-o substanță.

Scanned with OKEN Scanner

Rezultatul acesta este însă de același ordin de mărime cu cel obținut prin calcularea volumului molecular după metoda de mai sus, ceea ce confirmă ipoteza structurii reticulare a sării geme, de la care s-a pornit.

Structura cristalelor și radiațiile X. Dovada experimentală a existenței structurii reticulare a cristalelor s-a făcut însă mult mai tîrziu; date fiind dimensiunile extrem de mici care intrau în considerație — mărimea parametrilor rețelelor cristaline fiind de ordinul unităților angström, adică $1\ Å = 10^{-8}$ cm = $= 1/100\ 000\ 000$ cm — se părea că nu va fi posibil să se producă această dovadă.

Totuși s-a putut demonstra și pe cale experimentală că structura reticulară a cristalelor este o realitate, în urma unor experiențe făcute cu radiații X asupra unor cristale, în scopul de a determina natura acestor raze.

Într-adevăr, după descoperirea radiațiilor X, în anul 1895, de către Roentgen, s-a pus problema naturii lor și, în special ,problema determinării lungimii lor de undă.

Studiile făcute asupra radiațiilor X au arătat că ele sînt de natură analogă cu aceea a radiațiilor luminoase, luînd naștere prin smulgerea unui electron din învelișurile interioare (*K*, *L* etc.) ale atomului și înlocuirea lui cu un electron din unul dintre învelișurile următoare în afară , ele fiind deci o emisiune cuantică de energie, ca și lumina.

Cu toată această analogie cu radiațiile luminoase, s-a observat totuși că radiațiile X nu puteau fi refractate prin prisme și lentile, nu prezentau fenomene de birefringență și nu erau difractate prin rețelele de difracție obișnuite, folosite pentru determinarea lungimii de undă a radiațiilor luminoase.

S-au făcut încercări repetate de determinare a lungimii de undă a radiațiilor X cu ajutorul unor deschideri foarte înguste cu marginile paralele, precum și cu deschideri în formă de unghi (V) și s-au obținut oarecare rezultate neprecise. Calculele făcute pe baza acestor rezultate au arătat că radiațiile X trebuie să aibă o lungime de undă de vreo 10 000 de ori mai mică decît lungimea de undă a radiațiilor spectrului vizibil al luminii solare.

După cum se știe din fizică, pentru a obține efecte de difracție cu rețelele obișnuite, trebuie ca deschiderile prin care se face difracția să fie de ordinul de mărime al lungimii de undă a radiației pe care vrem s-o studiem. Rețelele de difracție sînt formate din plăci de material transparent pe care s-au practicat o serie de zgîrieturi paralele (~ 50—300 de linii pe milimetru), constituind astfel un sistem de deschideri paralele, echidistante, lățimea unei deschideri avînd dimensiuni foarte apropiate de ordinul de mărime al lungimii de undă a radiațiilor vizibile. Liniile zgîriate constituie partea opacă a rețelei, iar intervalele sînt părțile transparente (fig. 377). Distanța *D*, numită constanta rețelei, cuprinde o parte opacă (zgîrietura) și o parte transparentă (între zgîrieturi). Poziția spectrelor obținute prin rețelele de difracție depinde de constanta *D* a rețelei.

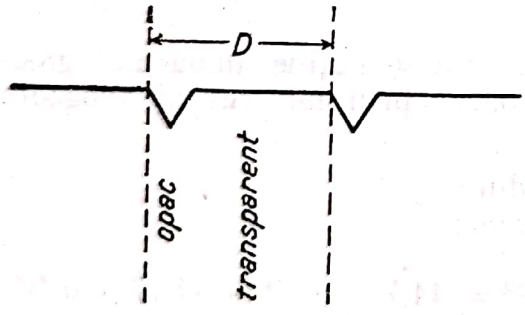


Fig. 377. Structura schematică a unei rețele de difracție:
D — constanta rețelei.

Se pot întrebuința și rețele de linii gravate pe o suprafață metalică a unor aliaje speciale (700—1 000 de linii pe milimetru); efectul de difracție se datorește atunci interferenței razelor reflectate.

Pentru studiul radiațiilor X ar fi trebuit să se construiască o rețea cu o desime de zgîrieturi (sau de linii gravate) de 10 000 de ori mai mare ca a rețelelor obișnuite, ceea ce era însă imposibil de realizat.

Problema a fost rezolvată în 1912 de Max von Laue, care a avut ideea de a întrebuința cristalele în locul rețelelor de difracție.*

Raționamentul lui Laue a fost următorul: Dacă este adevărat că radiațiile X sînt analoge radiațiilor luminoase avînd însă lungimea de undă extrem de mică (de ordinul a cîtorva zecimi de Å) și dacă este adevărat că cristalele sînt formate din rețele cu distanțele atomice de cîteva unități Å — deci proporția între aceste două dimensiuni fiind analogă cu aceea dintre lungimea de undă a radiațiilor luminoase și parametrii rețelelor de difracție obișnuite —, dacă toate aceste ipoteze fizice și mineralogice sînt juste, atunci radiațiile X vor trebui să dea efecte de difracție, dacă le proiectăm pe un cristal.

Ideea lui Laue a fost pusă în aplicare de asistenții săi. Experiențele acestora au reușit pe deplin, ceea ce a adus cea mai strălucită dovadă despre natura ondulatorie a radiațiilor X și realitatea structurii reticulare a cristalelor.

Cunoașterea fenomenului difracției radiațiilor X prin cristale are astăzi aplicații curente în studiul structurilor reticulare, permițînd:

măsurarea parametrilor rețelei cristaline;

deducerea simetriei reticulare a cristalelor și clasificarea ei într-una din cele 230 de grupe spațiale posibile la cristale.

A. Difracția radiațiilor X prin cristale

1. Concepția Laue

Teoria difracției radiațiilor X prin cristale a fost întîi elaborată de M.v Laue.

În esență, fenomenul difracției radiațiilor X prin cristale constă în difuziunea undelor incidente de radiații X de către electronii atomilor constitutivi ai cristalelor, sub formă de unde secundare sferice, care se suprapun după clasicul principiu al interferenței, intensitatea lor variind periodic cu direcția (maxime și minime de interferență).

Se va urma modul de expunere mai simplificat al teoriei geometrice (cinematice) elaborată de Laue (și completată de Vulf și Bragg), considerînd cazul

* Mai tîrziu (1922) s-a reușit a se măsura lungimea de undă a radiațiilor X și cu ajutorul unor rețele plane gravate, folosind incidențe aproape razante.

Scanned with OKEN Scanner

unui cristal ideal în care atomii au poziţii fixe, geometriceşte ordonate (strict periodic) şi făcînd abstracţie de complicaţiile introduse de mişcările termice ale atomilor, de absorbţia radiaţiilor în aer şi în cristal şi de interacţiunea dintre atomi.

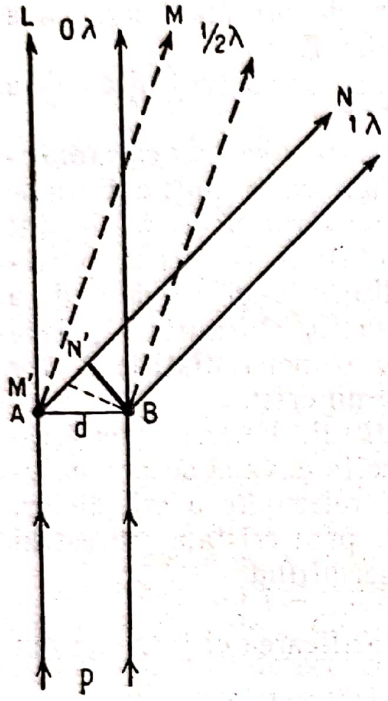


Fig. 378. Fenomenul difracţiei produse de către doi atomi. Interferenţa razelor difractate.

Difracţia produsă de către doi atomi. Întrucît difracţia prin cristale se face printr-un sistem spaţial de puncte, se va studia întîi fenomenul difracţiei unei unde primare de radiaţii X de către doi atomi învecinaţi A şi B, expuşi acţiunii unui fascicul paralel de radiaţii X.

Excitaţi de unda primară de radiaţii X, cei doi atomi difuzează (împrăştie) aceste radiaţii sub formă de unde secundare în toate direcţiile. Se obţin astfel fenomene de interferenţă prin compunerea radiaţiilor difractate de atomi. Fenomenele de interferenţă datorită acestor radiaţii nu au aceeaşi intensitate în toate direcţiile din jurul atomilor A şi B, aceasta fiind funcţie de diferenţa de drum a undelor difractate. La diferenţele de drum egale cu zero sau cu un număr par de jumătăţi de lungimi de undă ale radiaţiilor X folosite corespund maxime de interferenţă, iar în cazul unui număr impar de lungimi de undă, efectele radiaţiilor sînt anulate.

Din figura 378 rezultă:

a) în direcţia nedeviată a radiaţiilor X diferenţa de drum este zero, interferenţa radiaţiilor este pozitivă;

b) în celelalte direcţii, diferenţa de drum creşte cu unghiul de difracţie* şi depinde de distanţa dintre cei doi atomi.

La prima interferenţă pozitivă (primul efect de difracţie) corespunde o diferenţă de drum egală cu λ, conform formulei:

$$AN' = AB \sin \widehat{ABN'} \text{ sau}$$

$$\Delta_1 = d \sin \chi_1 = \lambda$$

La al doilea efect de difracţie:

$$\Delta_2 = d \sin \chi_2 = 2\lambda,$$

iar în cazul general:

$$\Delta_n = d \sin \chi_n = n\lambda.$$

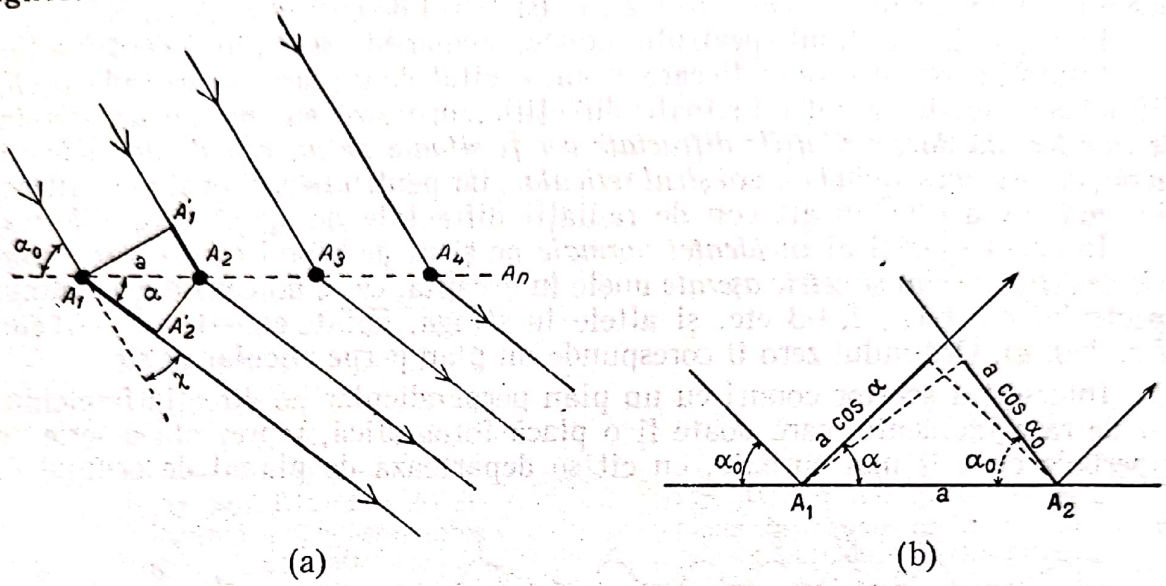
Din această formulă reiese că pentru a obţine efecte de difracţie pe două puncte materiale trebuie ca lungimea de undă a radiaţiilor X să fie puţin mai mică decît distanţa dintre aceste puncte, $\lambda < d$, deoarece: $\sin \chi_n = \frac{n\lambda}{d} < 1$.

* Unghiul de difracţie este unghiul dintre prelungirea direcţiei razelor primare (incidente) şi direcţiile razelor secundare (difractate). Ele se notează cu χ.

Scanned with OKEN Scanner

Mai rezultă că se pot obține efecte de difracție numai în anumite direcții în jurul punctelor A și B care alternează cu direcții în care efectul este nul.

În fine, se vede că atît în cazul difracției radiațiilor X prin cristale cît și în cazul difracției luminii prin rețelele de difracție, poziția spectrelor este condiționată de distanța dintre particulele constitutive, respectiv dintre zgîrieturi.



(a) (b)

Fig. 379. Diferența de drum a razelor difractate în interferență pozitivă $a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h_1\lambda$: *a* — cazul difracției radiațiilor X produsă de către un șir de atomi în incidență oblică; *b* — cazul difracției razelor de lumină pe rețele de difracție.

Difracția produsă de un șir de atomi. Fie un fascicul de radiații X paralele, incidente pe un șir de atomi identici, șirul reticular $A_1A_2A_3 \ldots A_n$ al cărui parametru se înseamnă cu a. Se ia în considerare întîi cazul general al *incidenței oblice* și se notează cu α_0, unghiul pe care-l fac razele incidente cu șirul atomic. Aceste raze sînt difractate de atomii șirului în toate direcțiile.

Fie A_1A_2' una din aceste direcții care formează unghiul α cu șirul de atomi dat. Se calculează diferența de drum a două raze difractate de doi atomi învecinați, în direcția dată, ducînd fronturile de undă ale razelor incidente și ale razelor difractate. Din figura 379, *a* rezultă că:

$$\Delta = A_1A_2' - A_1'A_2.$$

Ținînd seama că:

$$A_1A_2' = a\cos\alpha$$

$$A_1'A_2 = a\cos\alpha_0$$

se deduce următoarea formulă:

$$\Delta = a(\cos\alpha - \cos\alpha_0).$$

Pentru a obține un front de undă difractat, adică un efect de difracție, un maxim de interferență, trebuie ca această diferență să fie egală cu zero sau cu un număr par de jumătăți de lungimi de undă.

Această condiţie poate fi formulată astfel:

$$a\,(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h_1\lambda,$$

h_1 fiind ordinul spectrului de difracţie, care poate fi egal cu zero, cînd razele difractate sînt în prelungirea razelor incidente (spectrul de ordinul zero), sau poate fi un număr întreg oarecare 1,2 etc. (spectrul de ordinele 1,2 etc.).*

Pe măsură ce ordinul spectrului creşte, se măreşte şi unghiul de difracţie.

Luînd în considerare că fiecare atom, excitat de un fascicul de radiaţii X, difractează aceste radiaţii în toate direcţiile, urmează că, *pentru un maxim de interferenţă dat, radiaţiile difractate vor fi situate pe un con de deschidere* α *cu vîrful pe atom şi avînd ca axă şirul reticular*, iar pentru fiecare ordin de difracţie vom avea cîte un alt con de radiaţii difractate de deschidere diferită.

În cazul special al *incidenţei normale* pe şirul de atomi considerat, *conurile de difracţie sînt simetric aşezate* unele în dreapta, ce se notează după ordinul spectrului cu +1,+2,+3 etc. şi altele în stînga, notate cu —1,—2,—3 etc. (fig. 380, *a*). Ordinului zero îi corespunde un plan perpendicular pe şir.

Intersecţia acestor conuri cu un plan perpendicular pe direcţia fasciculului de raze incidente, care poate fi o placă fotografică, reprezintă o serie de hiperbole cu atît mai curbate, cu cît se depărtează de planul de ordinul 0.

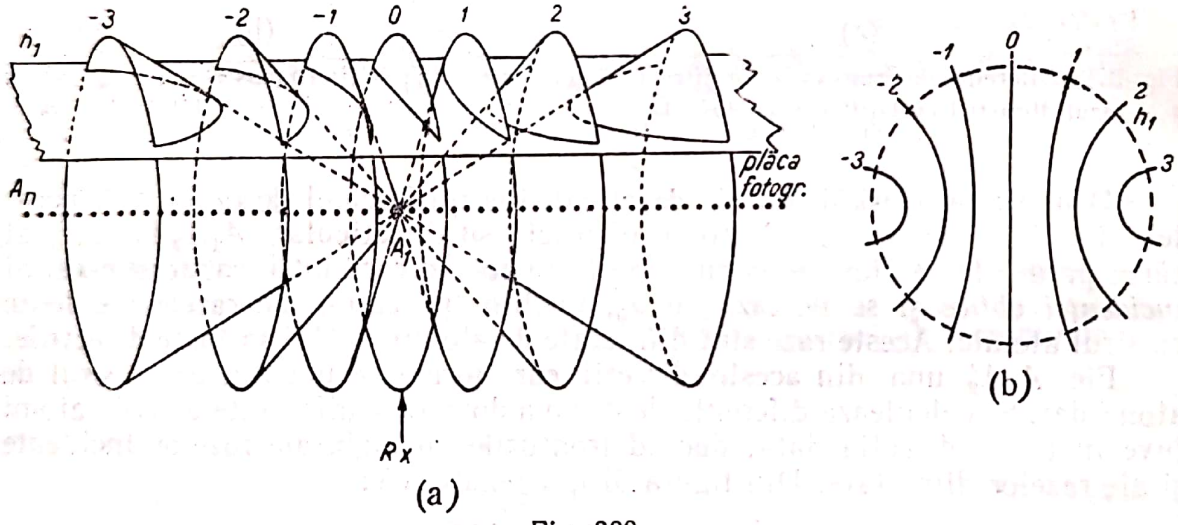


Fig. 380.

a — conuri de raze difractate de către un şir de atomi; *b* — intersecţia conurilor razelor difractate cu un plan perpendicular pe direcţia razelor incidente. h_1 = 0...3, 0 ... —3 — serii de conuri de raze difractate de diferite ordine.

Aceste hiperbole corespund la maxime de interferenţă, iar spaţiul dintre ele la minime, adică la extincţii (fig. 380, *b*).

Este de aşteptat ca la *cristalele fibroase*, caracterizate prin şiruri paralele de atomi, să se obţină o diagramă de difracţie asemănătoare, fapt ce se şi adevereşte la azbest (fig. 381).

* Această condiţie este identică cu cea cunoscută din optică referitoare la interferenţa pe reţelele de difracţie (fig. 379, *b*).

Difracția radiațiilor X de către o rețea plană poate fi considerată ca determinată de două sisteme de șiruri atomice ce se întretaie, în general, după ochiuri paralelogramice și care vor produce două sisteme de conuri de difracție.

Dacă cele două sisteme de șiruri atomice sînt perpendiculare între ele, fiecare va produce cîte un sistem de conuri de difracție identic cu acela descris mai sus, dispuse la 90° unul față de celălalt.

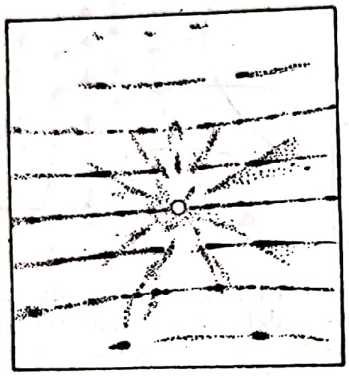


Fig. 381. Diagrama de difracție a unui mineral fibros (azbest).

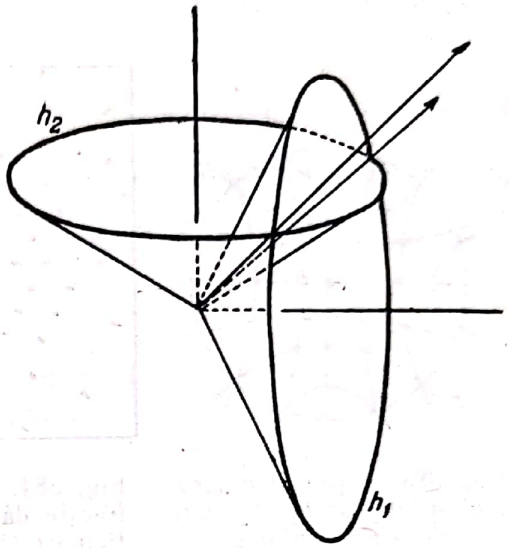


Fig. 382. Razele difractate de o rețea plană sînt situate la intersecția a două conuri de difracție h_1 și h_2.

Un fascicul de radiații X difractate de o rețea plană și avînd o diferență de drum egală cu λ sau un multiplu de λ va fi situat simultan pe suprafețele conice corespunzătoare celor două sisteme de șiruri de puncte, radiațiile se vor găsi deci pe intersecția a cîte două conuri (fig. 382).

Pe un plan perpendicular pe direcția razelor incidente se va obține o diagramă formată din două serii de hiperbole ce se întretaie, și care reprezintă intersecția planului considerat cu cele două sisteme de conuri de difracție. În cazul incidenței normale pe o rețea rectangulară, diagrama are aspectul din figura 383. Intersecțiile hiperbolelor din această diagramă corespund unui efect de difracție și dau direcția razelor difractate respective.*

O diagramă asemănătoare se obține în direcția perpendiculară pe fața (111) a cristobalitului, pe sare se observă distribuirea punctelor impresionate la întretăierea a două sisteme de linii hiperbolice (fig. 384).

Astfel de diagrame sînt însă destul de rare la cristale, acestea avînd o structură triplu periodică.

Dacă se variază unghiul de incidență și lungimea de undă a radiațiilor X, diagrama se deformează, bazele conurilor devenind eliptice (fig. 385).

Condiția pentru a obține un spectru printr-o rețea plană este:

$$a\,(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h_1\lambda;$$

$$b\,(\cos\beta - \cos\beta_0) = h_2\lambda,$$

* O imagine asemănătoare se poate observa privind un punct luminos situat în depărtare, printr-o țesătură fină (de exemplu, printr-o perdea).

a și b fiind parametrii celor două șiruri reticulare; α_0 și β_0, unghiurile direcțiilor razelor incidente cu șirurile reticulare; α și β, unghiurile direcțiilor razelor difractate cu șirurile respective, iar h_1 și h_2 sînt numere întregi care dau ordinul spectrului.

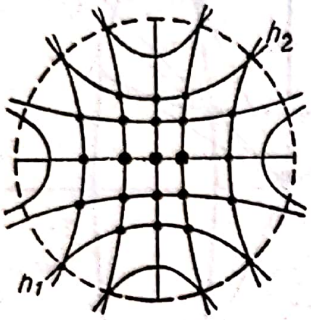


Fig. 383. Aspectul diagramei spectrelor h_1, h_2 date de o rețea plană.

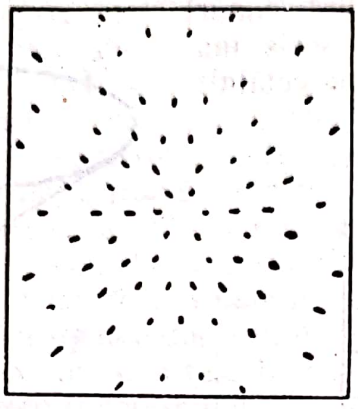


Fig. 384. Diagrama de difracție dată de planele reticulare (111) ale cristobalitului (SiO_2)

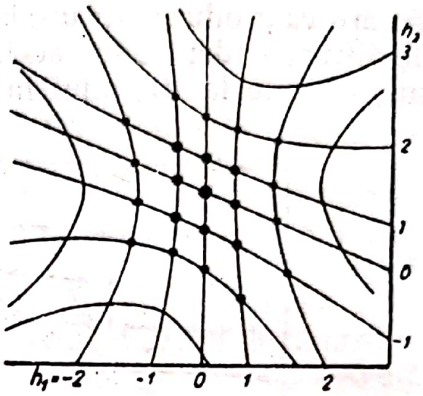


Fig. 385. Diagrama de difracție dată de un plan reticular, în incidență oarecare.

Difracția radiațiilor X printr-o rețea tridimensională. Dacă se ia în considerare un al treilea șir de atomi perpendicular pe planul reticular menționat mai sus și se urmăresc efectele de difracție determinate de acest șir, se va

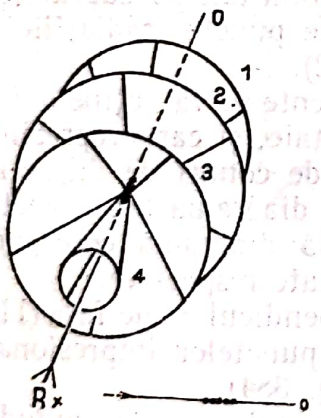


Fig. 386. Conuri de difracție date de un șir de atomi, cu incidența razelor în direcția șirului.

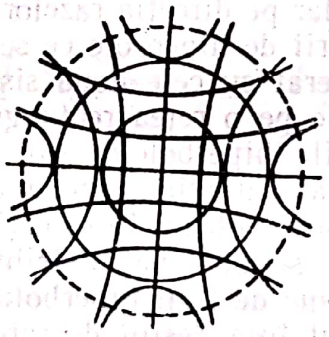


Fig. 387. Proiectarea celor trei sisteme de conuri de difracție produse de o rețea tridimensională pe un plan perpendicular pe direcția razelor incidente.

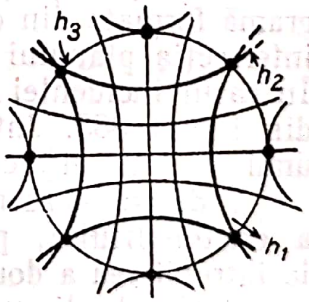


Fig. 388. Condiția obținerii unui efect de difracție printr-o rețea tridimensională: intersecția într-un punct a proiecțiilor unui sistem de trei conuri de difracție h_1 h_2 h_3.

obține un nou sistem de conuri de difracție (fig. 386), a căror intersecție cu placa fotografică așezată perpendicular pe direcția razelor incidente este reprezentată printr-o serie de cercuri concentrice.

Un fascicul de radiații X trimis pe o rețea tridimensională, caracterizată prin trei șiruri conjugate trirectangulare, va produce trei sisteme de conuri de raze difractate, care se vor întretăia cu placa fotografică considerată după cercuri concentrice și două sisteme de hiperbole încrucișate (fig. 387), cu care se aseamănă diagrama dată de un cristal de siliciu în direcția unei axe cuaternare (v. fig. 405, *a*).

Dacă direcția razelor este oblică, conurile se deformează și intersecțiile lor cu placa fotografică devin elipse.

Pentru a obține interferență pozitivă, trebuie ca direcțiile razelor difractate să fie situate simultan pe cîte trei suprafețe conice. În diagrama fotografică, direcțiile de maximum sînt date de punctele de întretăiere a unui cerc și a două hiperbole (fig. 388).

Este o întîmplare ca o astfel de direcție să fie comună la trei conuri de difracție.

În formulare matematică, pentru ca o difracție să aibă loc într-o rețea tridimensională, trebuie satisfăcută următoarea relație, care se referă la cele trei direcții conjugate în rețea:

$$a\,(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h_1\lambda$$

$$b\,(\cos\beta - \cos\beta_0) = h_2\lambda$$

$$c\,(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = h_3\lambda,$$

în care c, γ_0, γ și h_3 reprezintă respectiv parametrul, unghiurile razelor incidente și difractate și ordinul spectrului, corespunzătoare celui de-al treilea șir atomic (fig. 389). Un spectru de difracție oarecare printr-o rețea tridimensională se înseamnă deci prin tripletul ordinelor (h_1, h_2, h_3). Acestea sînt *ecuațiile lui Laue*. Condițiile acestea sînt necesare și suficiente pentru însumarea acțiunilor tuturor punctelor identice dintr-o rețea. Într-adevăr, dacă diferența de drum a razelor difractate crește cu un număr întreg de lungimi de undă, în cazul unei translații de mărimea unui parametru, în fiecare din cele trei direcții conjugate ale rețelei, atunci la fel se va întîmpla pentru oricare translație:

$$\tau = ha + kb + lc,$$

h, k, l fiind întregi, adică la trecerea de la un punct al rețelei la oricare altul.

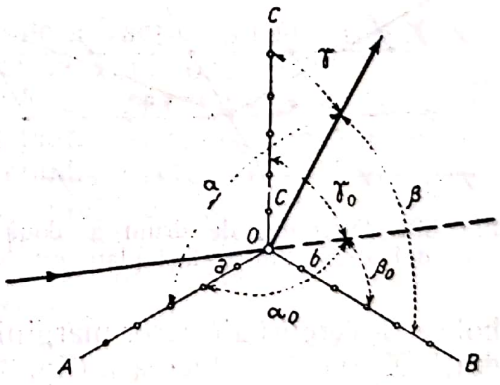


Fig. 389. Condițiile lui Laue pentru obținerea unui efect de difracție printr-o rețea tridimensională.

Obținerea spectrelor de difracție. Ca o consecință a concepției lui Laue asupra difracției radiațiilor X prin cristale, se poate deduce:

— în cazul general al unei incidențe oarecare, o rețea tridimensională nu va difracta un fascicul de radiații X cu lungime de undă oarecare, întîmplătoare (radiații X monocromatice), deoarece este puțin probabil ca o rază difractată de un plan reticular, comună la două conuri de difracție (h_1 și h_2), să

fie situată în același timp și pe un al treilea con de difracție (h_3), ceea ce în diagramă s-ar traduce prin întretăierea într-un punct a două hiperbole h_1 și h_2 cu un cerc h_3 (v. fig. 388);

— realizarea unui efect de difracție cu radiații X de o lungime de undă dată este posibilă numai în condițiile favorabile ale unei anumite incidențe α_0, β_0, γ_0, determinată de dimensiunile (parametrii) celulei.

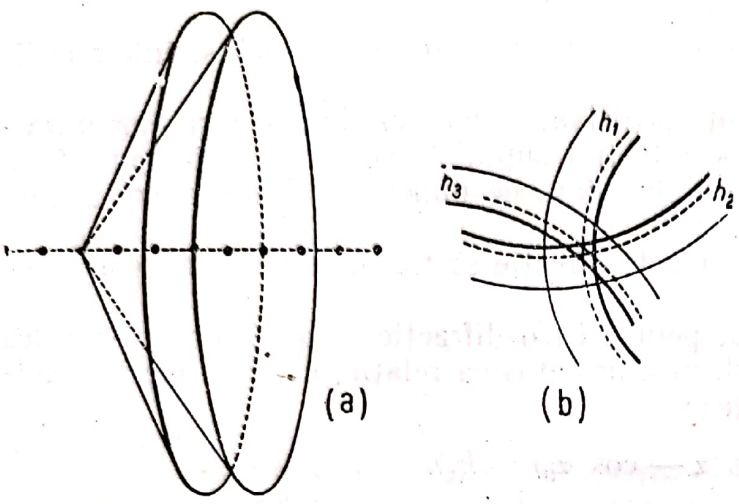


Fig. 390. Difracția unui fascicul de radiații X cu spectru continuu:

a — conuri de raze difractate (ord · h_1) produse de către un șir de atomi; *b* — întretăierea a trei serii de conuri de difracție proiectată în diagramă.

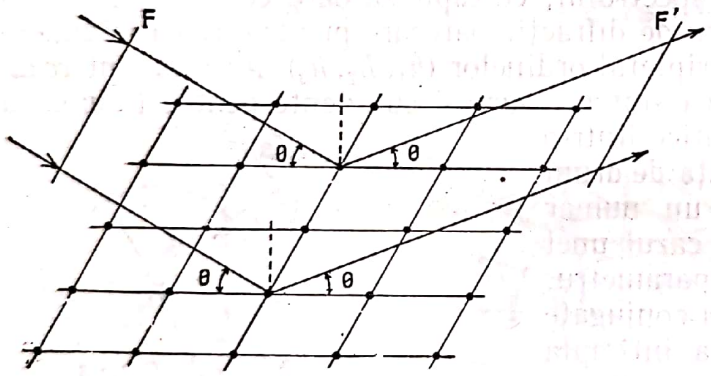


Fig. 391. Diferența de drum a două raze difractate de doi atomi din același plan este egală cu zero.

Din considerațiile de mai sus, rezultă *două posibilități pentru a obține un efect de difracție printr-un cristal* (rețea tridimensională):

a) se trimite asupra unui cristal, sub un unghi de incidență fix, un fascicul de radiații X cu lungimi de undă variate (radiație cu spectru continuu);

b) folosind radiații X monocromatice, se variază direcția de incidență, adică unghiurile α_0, β_0, γ_0.

În primul caz, pentru fiecare spectru ($h_1h_2h_3$), deci pentru fiecare ordin, se obține, în cele trei direcții conjugate, cîte o succesiune de conuri de difracție corespunzătoare tuturor lungimilor de undă, de la o extremă la alta a seriei de radiații cu lungimi de undă variate (fig. 390, *a*). În diagramă apare, pentru fiecare serie de conuri de un anumit ordin, cîte o bandă de hiperbole și de cercuri ale căror margini corespund radiațiilor extreme ale seriei de radiații X cu care se lucrează (fig. 390, *b*). Intersecția benzilor hiperbolice h_1 și h_2 determină un patrulater prin care trece și banda circulară h_3. Într-un punct de pe diagonala radială a patrulaterului se vor întretăia trei conuri de aceeași lungime de undă, luînd astfel naștere o rază difractată (un spectru $h_1h_2h_3$) numai pentru o singură lungime de undă din seria de radiații X. Pentru această lungime de undă vor fi îndeplinite simultan cele trei condiții cuprinse în ecuațiile lui Laue.

Fiecare spectru de difracție al rețelei tridimensionale își alege deci din toată seria de radiații pe care le conține fasciculul incident numai radiația

cu lungimea de undă care-i convine. În caz că această lungime de undă nu e cuprinsă în fasciculul incident, nu se produce spectrul.

În cazul al doilea, cînd se lucrează cu radiații X de o singură lungime de undă (radiația caracteristică, monocromatică), pentru a putea obține efectul de difracție, se variază, în mod sistematic, unghiul de incidență, pînă cînd hiperbolele h_1 și h_2 și cercul h_3, care se deplasează cu viteze diferite, ajung să se intersecteze într-un punct. În acel moment cele trei condiții ale lui Laue sînt satisfăcute pentru lungimea de undă dată.

Cele două moduri de a obține spectre de difracție prin cristale stau la baza diverselor metode de analiză roentgenografică a cristalelor.

Din explicația fenomenului difracției radiațiilor X prin cristale, rezultă că avem de-a face cu un *fenomen discontinuu.*

Într-adevăr, pentru a obține un efect de difracție printr-o rețea tridimensională, trebuie ca *efectul de difracție al tuturor atomilor rețelei să se însumeze*, adică undele difractate să interfereze pozitiv.

În momentul în care diferența de drum între razele difractate de doi atomi învecinați este numai cu puțin diferită de o lungime de undă întreagă, această diferență se amplifică ajungînd după un număr oarecare de atomi la o completă întoarcere a fazei, deci. la anularea difracției.

De aceea, difracția radiațiilor X prin cristale nu este un fenomen continuu, cum ar fi în mediile izotrope, de exemplu la gaze, ci unul discontinuu, care se produce numai în anumite direcții. Aceste direcții sînt determinate de distanțele dintre atomi adică de mărimea celulei rețelei.

Determinarea direcției razelor difractate va permite măsurarea dimensiunilor celulei

2. Concepția Vulf-Bragg

A doua concepție referitoare la difracția radiațiilor X produsă de cristale se datorește cristalografului rus I.V.Vulf și fizicianului englez W.L. Bragg și a fost formulată puțin timp (1913) după publicarea experiențelor și teoriei lui Laue.

După Vulf și Bragg, pentru a obține efecte de difracție cu radiațiile X pe cristale, este necesar să fie îndeplinite următoarele două condiții:

1) *Să existe o serie de plane reticulare echivalente* expuse unui fascicul de radiații X astfel ca fiecărui atom dintr-un plan să-i corespundă un drum de aceeași lungime al radiațiilor X. Această condiție este realizată în direcțiile razelor difractate situate în poziție de reflexie față de fasciculul de radiații X incidente pe planul reticular respectiv. În acest caz diferența de drum la infinit a razelor difractate de doi atomi din același plan este zero (fig. 391).

2) *Diferența de drum a razelor difractate de particulele a două plane reticulare succesive să fie un număr întreg de lungimi de undă.* În acest moment fenomenul poate fi asemănat cu o *reflexie simultană pe mai multe plane reticulare.*

Deși asemănător geometricește cu reflexia, acest fenomen este de natură internă, se petrece pe primele serii de plane reticulare ale cristalului și nu depinde de forma suprafeței acestuia.

Explicația dată de Vulf și de Bragg difracției radiațiilor X pe cristale este mult mai simplă ca aceea a lui Laue și are avantajul de a exprima esențialul acestor fenomene de interferență. Raționamentul este următorul (fig. 392):

Scanned with OKEN Scanner

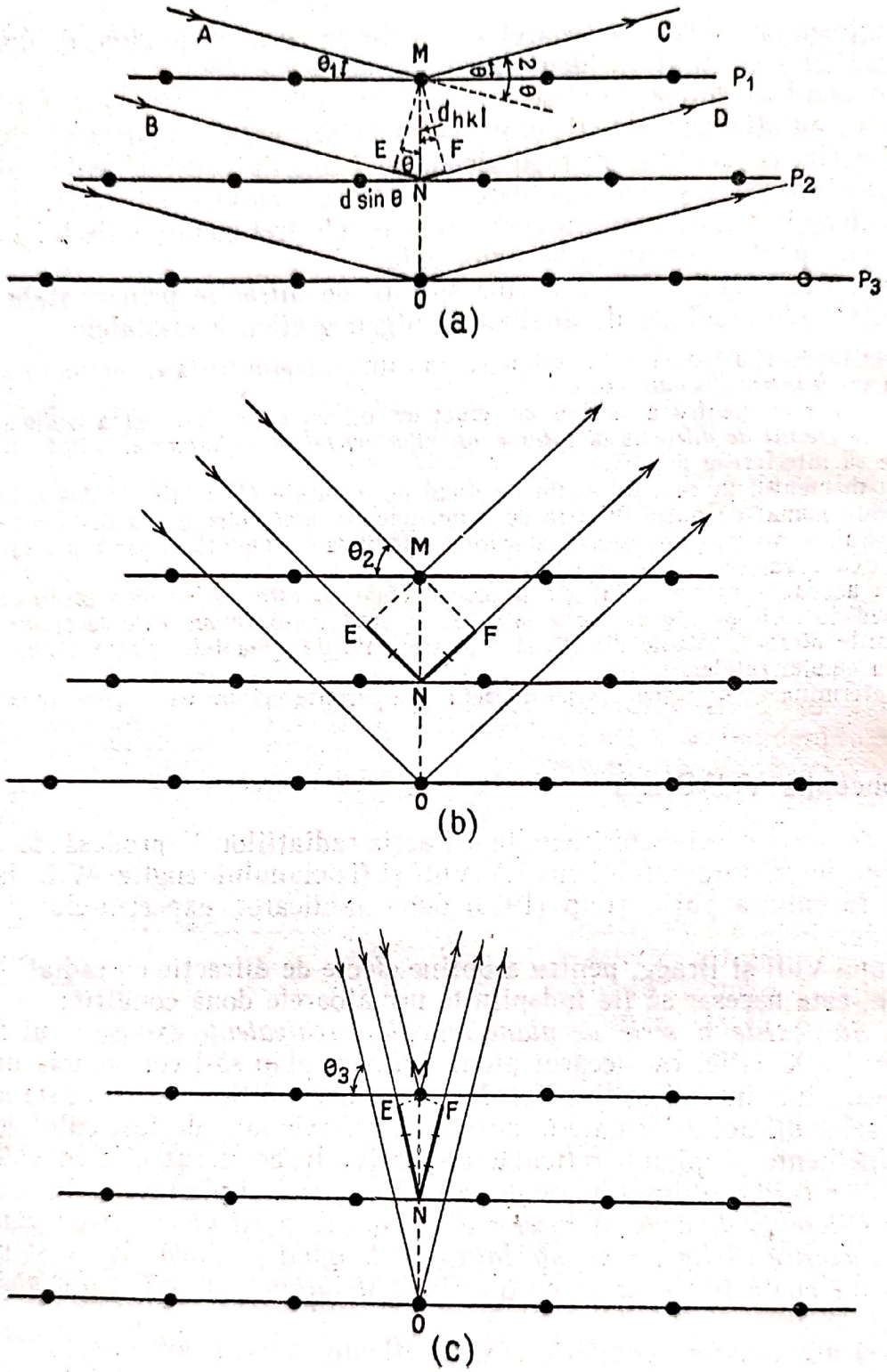


Fig. 392. Interpretarea Vulf-Bragg a fenomenului de difracție a radiațiilor X. Diferența de drum $EN + NF$ a razelor difractate de plane reticulare paralele, la reflexiile de ord. 1 (*a*), ord. 2 (*b*), ord. 3 (*c*).

Scanned with OKEN Scanner

Fie AB un fascicul de radiații X proiectate pe un sistem $P_1P_2P_3$ de plane reticulare paralele sub unghiul θ (complementul unghiului de incidență)* și CD, frontul de undă difractat (în poziția reflectată).

Diferența de drum introdusă de două plane reticulare succesive se calculează considerînd două puncte de incidență M și N situate pe perpendiculara dusă pe planele P_1 și P_2 în punctul M și ducînd din punctul M normalele ME și MF la raza incidentă și la raza difractată (reflectată) de planul următor:

Din figura 392 se deduce:

$$\Delta = EN + NF = 2d \sin \theta,$$

în care:

d este echidistanța planelor reticulare difractante (reflectante);

θ — unghiul razelor incidente cu planele difractante sau *unghiul de strălucire*, care este jumătatea unghiului de difracție ($\chi = 2\theta$, adică unghiul dintre raza primară prelungită și raza difractată, respectiv reflectată).

Condiția pentru a obține interferența pozitivă este deci:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \text{ (relația Vulf-Bragg)},$$

n fiind ordinul spectrului de difracție.

Din această relație reiese că fenomenul trebuie considerat ca o „reflexie selectivă" care are loc numai atunci cînd produsul dublului echidistanței planelor reticulare difractante cu sinusul unghiului ce-l face raza incidentă cu aceste plane este egal cu un număr întreg de lungimi de undă. Reflexia se produce numai sub incidențe determinate (fig. 392, *a*, *b*, *c*):

$$\sin \theta_1 = \frac{1\lambda}{2d}, \sin \theta_2 = \frac{2\lambda}{2d}, \sin \theta_3 = \frac{3\lambda}{2d} \ldots \sin \theta_n = \frac{n\lambda}{2d}.$$

În consecință, în cazul general, un fascicul de radiații X monocromatice nu va fi difractat de nici un plan reticular. Pentru a obține o rază difractată, trebuie sau să variem lungimea de undă a radiației sau să variem unghiul de incidență.

Din relația Vulf-Bragg mai rezultă că cea mai mare lungime de undă pe care trebuie să o aibă o radiație X pentru a putea fi difractată este:

$$\Delta = 2d \sin \theta.$$

Condiția pentru ca o familie de plane reticulare să poată produce un efect de difracție este ca acestea să fie plane de mare densitate reticulară, deci cu echidistanța mare, deoarece $\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$ trebuind să fie mai mic decît 1, trebuie ca d să fie mai mare ca $\lambda/2$.

Cu alte cuvinte, un plan reticular nu poate produce decît un număr finit de interferențe pozitive și numai un număr finit de plane reticulare — cele

* Unghiul α_0 din ecuațiile lui Laue.

cu $d > \lambda/2$ — pot da efecte de difracție; în consecință, o rețea tridimensională nu poate da în total decît un număr finit de efecte de difracție.

Legătura între formulările Laue și Vulf-Bragg. Legătura formală între cele două concepții privind legile difracției radiațiilor X prin cristale, adică între condițiile de difracție Laue și planele reflectante *hkl*, se poate exprima prin următoarele relații între indicii Laue și Miller:

$$h_1 = nh, \quad h_2 = nk, \quad h_3 = nl.$$

Într-adevăr, echidistanțele unei serii de plane reticulare reflectante de simbol *hkl* pot fi exprimate în funcție de cei mai mici parametri (segmente) pe care seria de plane reticulare considerată le interceptează pe cele trei axe cristalografice ale rețelei: *a/h*, *b/k* și *c/l* (v. fig. 44).

La o reflexie de ordinul *n* produsă de două plane învecinate, diferența de drum introdusă este $n\lambda$, ceea ce corespunde unei translații simultane a primului plan reflector în direcția axei *X* cu *a/h*, în direcția axei *Y* cu *b/k* și în direcția axei *Z* cu *c/l*.

Luînd în considerare translațiile de o perioadă întreagă în cele trei direcții conjugate (ecuațiile Laue), se obține o creștere a diferenței de drum cu $nh\lambda$, $nk\lambda$ și $nl\lambda$, care corespund tocmai cu parametrii condițiilor lui Laue, de unde rezultă echivalența indicilor Laue cu indicii Miller ai planelor reticulare prin înmulțirea acestora din urmă cu *n*, ordinul difracției.

Aplicații. Cu ajutorul formulei Vulf-Bragg se poate calcula cu ușurință echidistanța planelor reticulare „reflectante", dacă cunoaștem lungimea de undă a radiațiilor X întrebuințate și unghiul θ corespunzător reflexelor de diferite ordine. Invers, cunoscînd echidistanța *d* din experiențe anterioare, putem determina lungimea de undă a unor radiații X, făcîndu-le să interfereze prin reflexie pe planele reticulare și înregistrînd unghiurile respective.

B. Producerea radiațiilor X

În studiul roentgenometric al cristalelor se folosesc radiații cu lungimi de undă cuprinse între 0,5 și 2Å.

Pentru producerea radiațiilor X se folosesc tuburile Roentgen. Acestea sînt tuburi de sticlă sau metalice de formă cilindrică în care se montează doi electrozi metalici — o catodă și o anodă (sau anticatodă) — și în care se face un vid avansat (cu o presiune între o miime și o milionime de mm de Hg.).

Radiațiile X se obțin prin bombardarea anticatodei printr-un curent de electroni liberi, puternic accelerați, care pot fi produși la catodă sub formă de radiații catodice, prin stabilirea unei puternice diferențe de potențial între electrozii tubului Roentgen, alimentați cu un curent electric sub o tensiune de cîteva zeci de mii de volți. Energia electronilor care lovesc atomii antica-

Scanned with OKEN Scanner

todei se transformă în cea mai mare parte în căldură și, în foarte mică parte, în cuante de energie sub formă de radiații X. Din cauza marii cantități de căldură care se produce în felul acesta, anticatoda trebuie răcită în permanență cu un curent de apă.

Anticatoda se construiește de obicei din metale cu punct de topire foarte înalt (W, Mo, Rh) ce se aplică pe un suport de metale bune conducătoare de căldură (Ag, Cu).

Se folosesc două categorii de tuburi Roentgen:

tuburi electronice sudate sau demontabile cu catodă făcută din filamente spirale de wolfram, care sub o tensiune joasă de 6 V și un curent de 3—4 A, într-un vid foarte avansat (10^{-6} mm Hg) se încălzește la 2 300°C, devine incandescentă* și emite o mare cantitate de electroni (fig. 393);

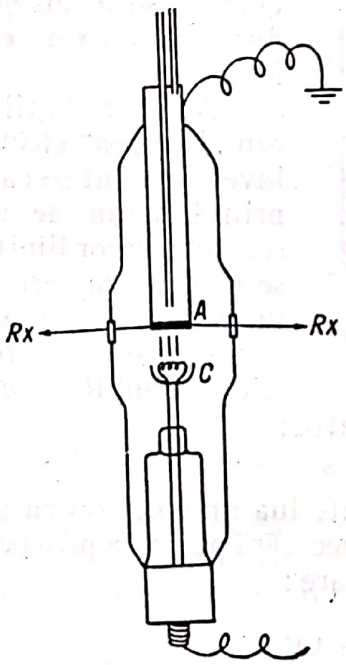


Fig. 393. Tub electronic:
C — catodă; *A* — anticatodă; *Rx* — emisiune de radiații X.

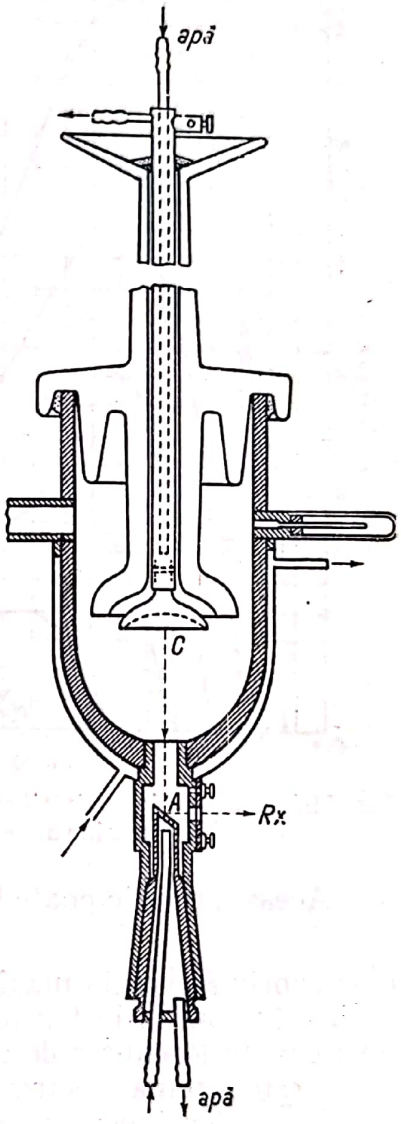


Fig. 394. Tub ionic:
C—catodă; *A*—anticatodă; *Rx*—emisiune de radiații X; apă—răcire cu apă.

*tuburi ionice*** umplute cu un gaz rarefiat la o presiune constantă joasă de cca. 10^{-3} mm Hg în care, prin ciocnirea ionilor gazului între ei și cu o catodă metalică cu un număr atomic mic, se eliberează electronii necesari producerii radiațiilor X (fig. 394).

* De unde și denumirea de tuburi cu catodă incandescentă (tuburi cu electrozi).
** Tuburi cu catodă rece.

Astăzi se folosesc și betatroane pentru producerea de radiații X.

Radiațiile X emise de o anticatodă metalică sînt de două feluri: radiație cu spectru continuu și radiație cu spectru de linii sau radiația caracteristică.

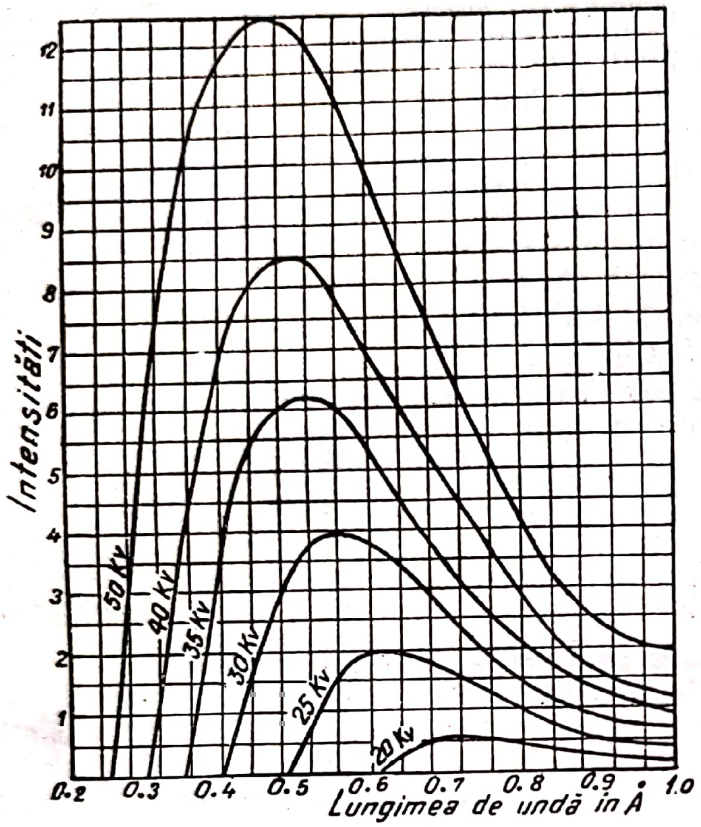


Fig. 395. Variația intensității radiațiilor X în funcție de lungimea de undă.

Spectrul continuu. Lucrînd la tensiuni relativ joase și variind tensiunea curentului electric într-un tub Roentgen cu anticatodă de wolfram de la 20 la 50 kV, se obțin o serie de radiații X cu intensități și lungimi de undă variabile, cuprinse între anumite limite.

În aceste condiții energia electronilor care lovesc anticatoda nu este suficientă pentru a pătrunde în învelișurile electronice ale atomilor anticatodei; ea se transformă în căldură și într-o emisiune de fotoni $h\nu$.

Aceste radiații care rezultă din „frînarea" electronilor care lovesc anodul se caracterizează prin lungimi de undă foarte scurte, a căror limită inferioară se deplasează spre lungimi de undă cu atît mai scurte cu cît crește tensiunea curentului electric în tubul Roentgen (fig. 395).

Această relație poate fi dedusă din ecuația:

$$e \cdot V = h \cdot \nu,$$

care exprimă energia maximă pe care o poate lua un electron cu sarcina electrică e în condițiile tensiunii minimale V necesară pentru a provoca emisiunea unei cuante Roentgen de energie $h \cdot \nu$, în care:

e este sarcina electronului;
V — tensiunea în tubul Roentgen, în kV;
ν — frecvența radiației X emisă de tub;
h — constanta lui Planck.

Cunoscînd că $\nu = c/\lambda$ (v.p. 225), rezultă:

$$e \cdot V = \frac{h \cdot c}{\lambda \min},$$

de unde:

$$V \cdot \lambda \min = \frac{h \cdot c}{e} = 12{,}34.$$

Această formulă permite calcularea tensiunii necesare pentru obținerea unor radiații de o anumită λ minimă. Pe de altă parte, intensitatea radiației X crește cu tensiunea, iar maximele de intensitate se deplasează spre lungimile

Scanned with OKEN Scanner

de undă mai scurte (fig. 395). Ea este proporțională cu pătratul tensiunii și cu numărul atomic al elementului anticatodei (ceea ce determină folosirea de metale grele ca anticatode), conform formulei:

$$I \sim Z \cdot V^2 \cdot i,$$

în care: Z este numărul de ordine al metalului anticatodei;

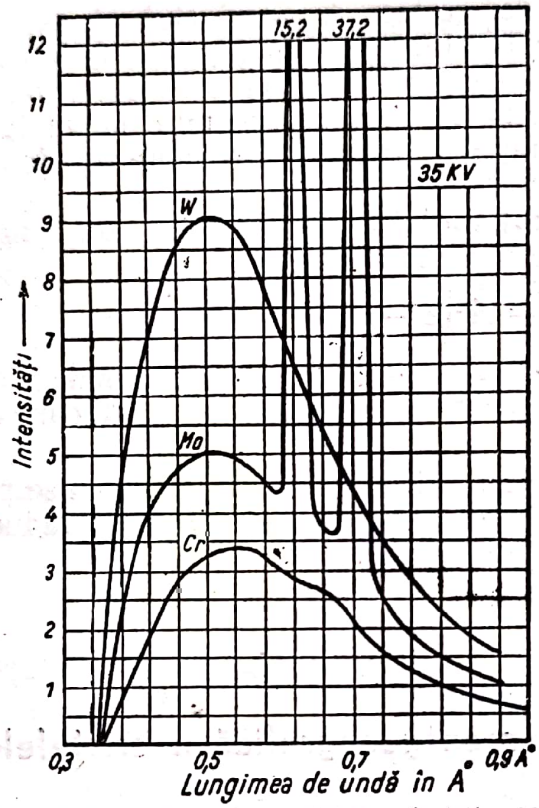


Fig. 396. Variația intensității radiațiilor X în funcție de natura anticatodei.

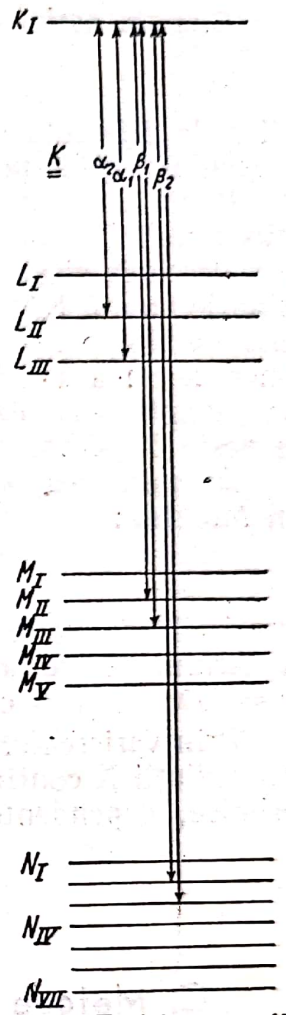


Fig. 397. Emisiunea radiațiilor caracteristice K_α și K_β prin dislocarea de electroni de pe niveluri de energie profunde (K_I) și înlocuirea lor cu electroni de de niveluri superioare ($L_{I...III}$; $M_{I...V}$; $N_{I...VII}$).

i — intensitatea curentului de electroni.

Astfel, de exemplu, intensitatea radiațiilor X emise de o anticatodă de wolfram cu numărul atomic 74 este mai mare ca aceea emisă de o anticatodă de Mo ($Z = 42$) sau de Cr ($Z = 24$), (fig. 396).

Radiații caracteristice. În anumite condiții iau naștere, pe lîngă spectrul continuu și radiații mult mai intense. La tensiuni înalte de zeci și chiar sute de mii de volți viteza electronilor în tubul Roentgen crește puternic, permițînd pătrunderea lor în învelișurile electronice ale atomilor anticatodei, ionizîndu-i prin dislocarea unor electroni de pe anumite orbite profunde. Atomii astfel excitați își revin repede în stare normală prin trecerea unui electron de pe unul din nivelurile superioare în locul electronului care a fost smuls, compensîndu-se diferența de energie a nivelurilor respective prin emisiunea unui foton X, a unei radiații cu o anumită lungime de undă, caracteristică pentru fiecare tip de atomi, așa-numita radiație caracteristică (aproape monocromatică) (fig. 397).

Scanned with OKEN Scanner

Energia astfel emisă este dată de relaţia:

$$h \cdot \nu = W_n - W_m,$$

adică de diferenţa dintre energiile stării iniţiale (W_n) şi a stării finale (W_m) a atomului solicitat.

Dacă luăm în considerare smulgerea unui electron de pe nivelul K şi înlocuirea lui cu un electron de pe nivelul L, se va produce o emisiune $K\alpha$, iar dacă trecerea electronului înlocuitor se face de pe nivelul M, se va emite o radiaţie notată $K\beta$, ceva mai penetrantă. Pentru producerea radiaţiilor caracteristice sînt necesare tensiuni cu atît mai înalte cu cît mai scurtă este lungimea de undă a radiaţiei caracteristice. Aşa, de exemplu, la un tub Roentgen cu anticatodă de wolfram radiaţia caracteristică K apare abia la o tensiune de peste 69 kV.

De asemenea, atomii grei emit radiaţii foarte penetrante, conform legii lui Moseley:

$$\bar{\nu}^* = A^2(Z - B)^2.$$

Lungimile de undă ale radiaţiilor X sînt invers proporţionale cu pătratul numărului de ordine al atomului (Z) micşorat cu o anumită valoare constantă ($\bar{\nu} = 1/\lambda$; A şi B constante).

Prin varierea condiţiilor de lucru, din fiecare tub Roentgen se pot obţine atît radiaţii X continue, dependente de tensiunea din tub, cît şi radiaţii caracteristice, dependente de natura anticatodei.

C. Metode de analiză roentgenografică a cristalelor

Se cunosc mai multe metode de analiză structurală a cristalelor cu ajutorul radiaţiilor X; se pot studia atît cristalele mari cît şi cristalele mărunte, chiar sub formă de pulbere.

Pentru determinarea structurilor, este important a se obţine un număr cît mai mare de interferenţe bine identificate prin unghiul lor de difracţie, prin intensitatea lor şi prin cunoaşterea planului reticular difractant.

La unele metode, interferenţele se înregistrează prin impresionarea unui film sau unei plăci fotografice, iar la altele înregistrarea se face cu ajutorul unei camere de ionizaţie.

Am arătat mai sus că metodele de analiză roentgenografică se pot împărţi în două grupe, după cum se întrebuinţează radiaţia continuă de radiaţii X — metode policromatice — sau o radiaţie X caracteristică metalului din anticatoda folosită — metode monocromatice.

* $\bar{\nu}$ — Numărul lungimilor de undă pe centimetru.

Scanned with OKEN Scanner

1. Metoda Laue

policromă

Este prima metodă aplicată la studiul structurii interne a cristalelor și cu ajutorul ei au fost descoperite interferențele radiațiilor X prin rețelele cristaline. Imaginată de Laue, metoda a fost experimentată de asistenții săi, W. Friedrich și P. Knipping.

Se folosesc radiații X policromatice produse de un tub Roentgen cu anticatodă de wolfram lucrînd cu curent constant la o tensiune de cca. 60—80 kV în medie cca. 65 kV.

În aceste condiții se obține un spectru continuu de radiații X, numit și radiația „albă", ale căror lungimi de undă variază în mod continuu, începînd de la o anumită limită inferioară (de la 0,2 pînă la 1 Å). Intensitatea acestor radiații variază continuu cu lungimea lor de undă. Radiațiile cele mai intense și care contează pentru obținerea fotogramelor sînt cele cu lungimi de undă cuprinse între 0,2 și 0,484 Å, adică în partea spectrului din vecinătatea maximului de intensitate (v. fig. 395). La o tensiune de 65 kV se evită producerea radiației K a wolframului, care ar produce confuzii în diagramă și care apare numai la o tensiune de peste 69 kV.

Se proiectează un fascicul de radiații X policromatice pe un cristal bine dezvoltat sau pe o lamă de cristal bine orientată, astfel ca raza primară să cadă perpendicular pe o față cunoscută.

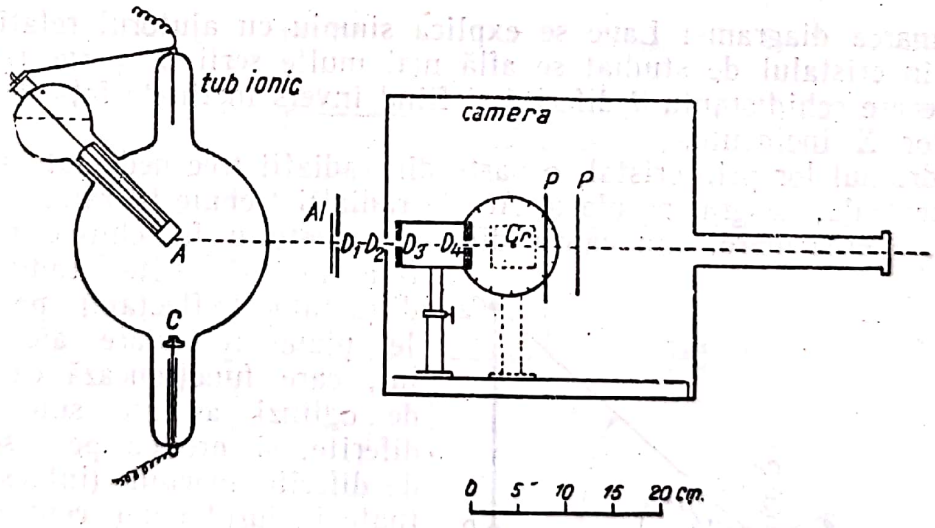


Fig. 398. Dispozitivul experienței Laue:
C — catodă; *A* — anticatodă; *Al* — ferestruică de aluminiu; $D_{1...4}$ — diafragme; *Cr* — cristalul; *P* — plăci fotografice.

Radiațiile difractate ieșite din cristal impresionează un ecran fotografic (placă sau film plan) așezat în dosul cristalului la o distanță convenabilă (4—5 cm). Figura 398 redă schematic dispozitivul întrebuințat de Friedrich și Knipping pentru producerea fenomenului de difracție a radiațiilor X prin cristale.

Scanned with OKEN Scanner

Developînd placa, obţinem o roentgenogramă, o imagine formată din o serie de pete negre de mărimi diferite, aşezate regulat şi care se numeşte *diagrama Laue* sau *lauegrama*. În figura 399, *a*, *b* sînt reproduse primele diagrame publicate de Laue, obţinute prin cristale de blendă.

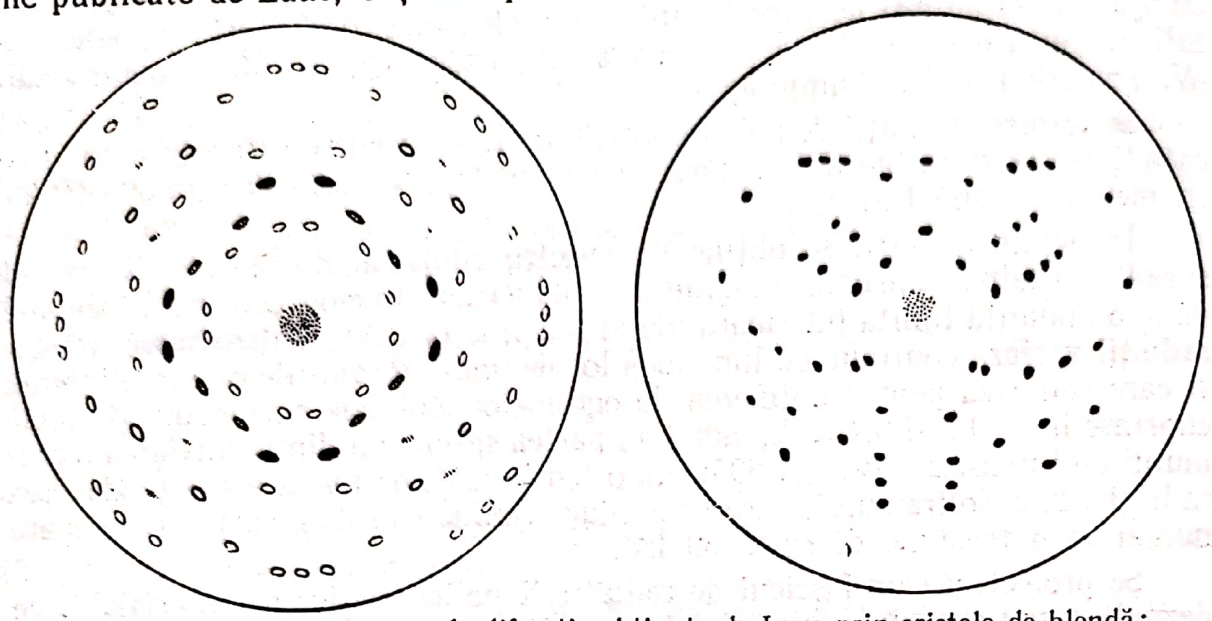


Fig. 399. Primele diagrame de difracţie obţinute de Laue prin cristale de blendă: *a* — în direcţia perpendiculară pe faţa de cub (simetrie cuaternară); *b* — în direcţia perpendiculară pe faţa de octaedru (simetrie ternară).

Formarea diagramei Laue se explică simplu cu ajutorul relaţiei Vulf-Bragg: în cristalul de studiat se află mai multe serii de plane reticulare, avînd fiecare echidistanţa *d* diferită şi fiind invers înclinate faţă de direcţia radiaţiilor X incidente.

În drumul lor prin cristal, o parte din radiaţii trec nedeviate şi produc o pată centrală, neagră, pe placă. Aceste radiaţii trebuie filtrate, altfel produc o pată prea mare, din cauza difuzării efectului fotochimic pe suprafaţa lovită. Alte radiaţii sînt difractate (reflectate) pe diversele plane reticulare ale cristalului, care funcţionează ca o serie de oglinzi aşezate sub unghiuri diferite, şi produc pete secundare de diferite mărimi (intensităţi) situate în jurul petei centrale, la o distanţă unghiulară dublă în raport cu unghiul θ al razei incidente (fig. 400).

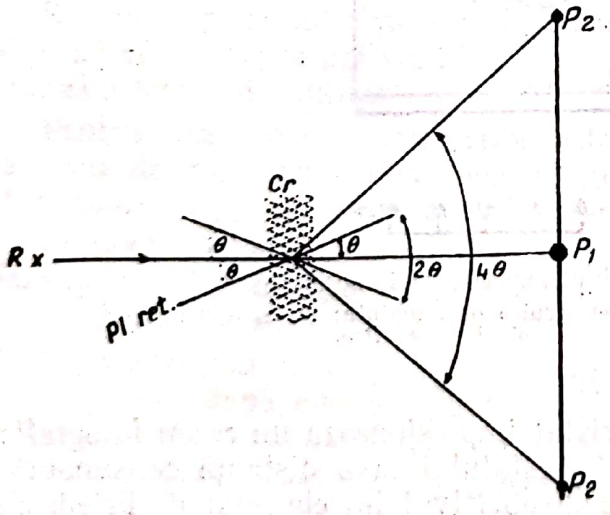


Fig. 400. Explicarea formării diagramei Laue: P_1 — pata centrală; P_2 — pete secundare.

Razele difractate de planele reticulare prea mult înclinate faţă de direcţia razelor incidente nu mai sînt prinse pe placa fotografică, fiind prea mult abătute (fig. 401, *a*, *b*).

Scanned with OKEN Scanner

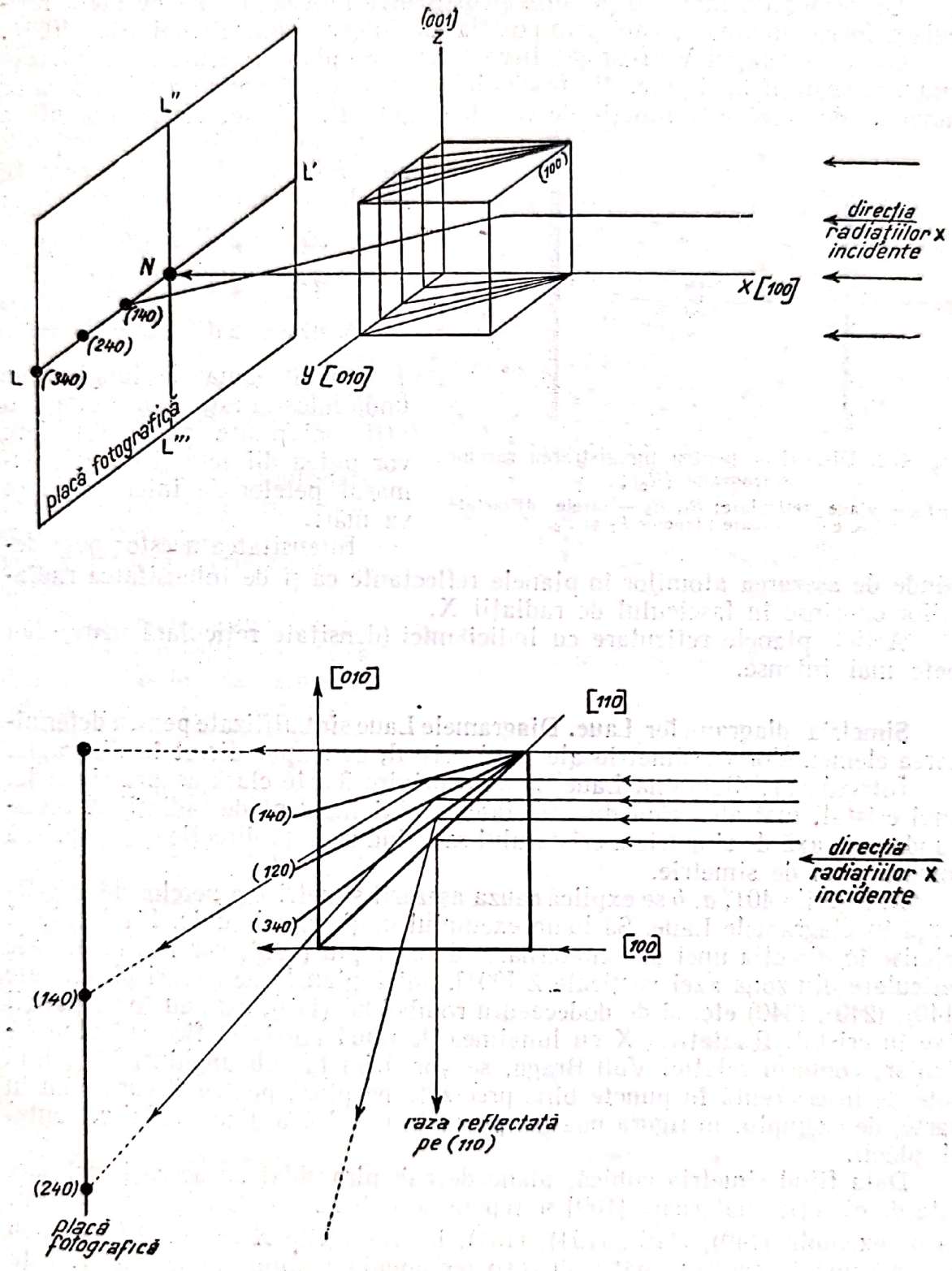


Fig. 401. Producerea reflexelor pe planele reticulare ale unui cristal cubic:
a — proiecție perspectivă; *b* — proiecție în direcția [001].

Scanned with OKEN Scanner

Un dispozitiv mai nou permite și utilizarea reflexelor date de plane reticulare foarte înclinate, care prin poziția lor întorc razele înapoi (fig. 402)*.

Conform relației Vulf-Bragg, fiecare serie de plane reticulare va difracta anumite radiații λ_1, λ_2 etc. din fasciculul de radiații X policromatice, a căror lungime de undă este funcție de echidistanțele d', d'' etc. ale acestor plane și de înclinarea lor θ' θ'', θ''' etc. față de fasciculul de raze incidente satisfăcînd relațiile:

$$n\lambda_1 = 2\,d'\,\sin\,\theta'$$

$$n\lambda_2 = 2\,d''\,\sin\,\theta''$$

$$n\lambda_3 = 2\,d'''\,\sin\,\theta'''.$$

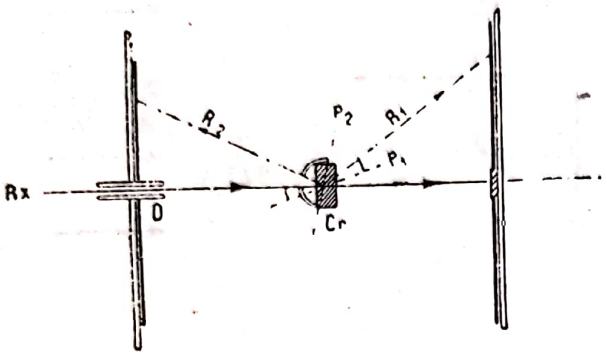


Fig. 402. Dispozitiv pentru înregistrarea razelor retrograde (R_2):
P_1,P_2 — plane reticulare; R_1, R_2 — razele difractate corespunzătoare planelor P_1 și P_2.

Cu cît gama de lungimi de undă folosită este mai largă, cu atît mai multe plane reticulare vor putea difracta și cu atît numărul petelor de interferență se va mări.

Intensitatea acestor pete depinde de așezarea atomilor în planele reflectante ca și de intensitatea radiațiilor cuprinse în fasciculul de radiații X.

Astfel, planele reticulare cu indici mici (densitate reticulară mare) dau pete mai intense.

Simetria diagramelor Laue. Diagramele Laue sînt utilizate pentru determinarea elementelor de simetrie ale unui cristal, care apar direct în diagramă.

Într-adevăr, diagrama Laue ne dă o privire foarte clară asupra simetriei unui cristal, mai ales cînd direcția fasciculului incident de radiații X corespunde cu o axă de simetrie a cristalului sau cînd această direcție este cuprinsă într-un plan de simetrie.

În figurile 401, *a*, *b* se explică cauza așezării simetrice a petelor de interferență în diagramele Laue. Să luăm exemplul unui cristal cubic. Radiațiile X trimise în direcția unei axe cuaternare, de exemplu [100], vor întîlni planele reticulare din zona axei verticale *Z* [001], adică planele de cuburi piramidate (140), (240), (340) etc. și de dodecaedru romboidal (110), care au toate poziții fixe în cristal. Radiațiile X cu lungimea de undă potrivită fiecărui plan reticular, conform relației Vulf-Bragg, se vor difracta sub unghiuri $2\,\theta_n$, dînd pete de interferență în puncte bine precizate pe placă pentru fiecare plan în parte, de exemplu, în figura noastră pe porțiunea *NL* a diametrului orizontal al plăcii.

Dată fiind simetria cubică, plane de cub piramidat cu aceeași înclinare față de direcția cuaternară [100] se repetă de patru ori în structura cristalului, ca de exemplu (140), ($14\bar{0}$), (104), ($10\bar{4}$), iar radiațiile X se vor difracta sub aceleași unghiuri $2\,\theta_n$ în patru direcții rectangulare, dînd pete de interferență la fel situate față de pata centrală *N* pe liniile *NL'*, *NL''* și *NL'''*. Dacă

* De unde și denumirea de metoda razelor retrograde.

Scanned with OKEN Scanner

structura cristalului este riguros simetric orientată față de fasciculul de radiații X, simetria așezării petelor de interferență în lauegramă reflectă exact simetria așezării planelor reticulare reflectante în cristal, în raport cu direcția aleasă.

Astfel, dacă direcția razelor corespunde cu axa principală a unui cristal de beril, atunci diagrama obținută ne va arăta clar simetria senară a berilului, care se citește din așezarea simetrică, în raport cu o hexagiră a punctelor negre în jurul unui punct central (fig. 403). Diagrama silvinei în direcția axei A^4 prezintă o simetrie cuaternară (fig. 404).

Din diagramele reproduse în figura 405, *a*, *b*, reiese simetria cubică cuaternară, respectiv ternară a cristalelor de siliciu.

Diagramele Laue nu ne dau însă posibilitatea de a deosebi clasele de simetrie centrate de cele necentrate, fenomenul fiind centrosimetric, neputîndu-se deosebi prin nimic cele două sensuri ale direcției radiațiilor X. Într-adevăr, reflexele pe o față oarecare (*hkl*) și pe fața opusă ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) nu se deosebesc prin nimic, deoarece una se produce pe fața de sus, iar cealaltă pe fața inferioară a aceluiași sistem de plane reticulare (*hkl*), la fel construită. Lauegramele au totdeauna un centru de simetrie. Cu ajutorul acestor diagrame nu putem separa decît 11 grupe de simetrie, corespunzătoare celor 11 clase de simetrie centrate. Fiecare grupă cuprinde deci mai multe clase.

Astfel, de exemplu, lauegrama blendei, în direcția axei

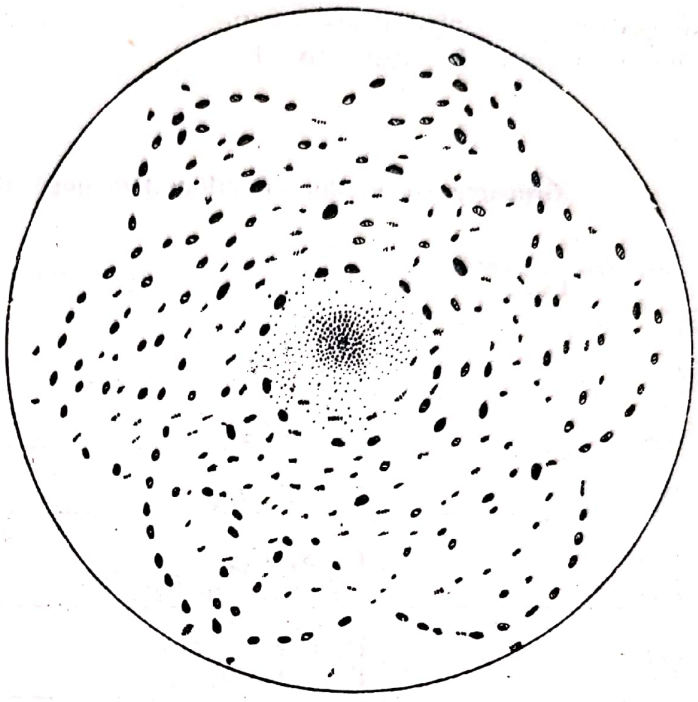


Fig. 403. Lauegrama berilului obținută prin iradiere în direcția axei senare.

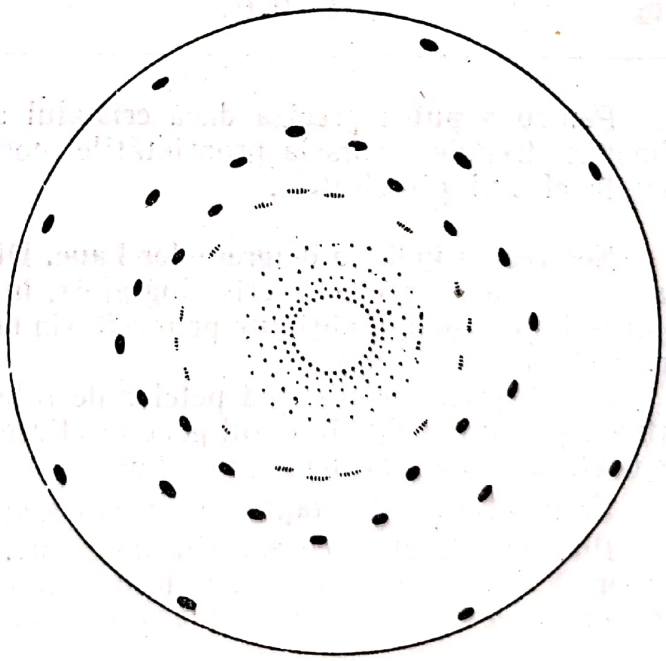


Fig. 404. Lauegrama silvinei obținută prin iradiere în direcția axei cuaternare.

Scanned with OKEN Scanner

A_4^2 (simetrie necentrată) prezintă simetria cuaternară a clasei holoedrice (simetrie centrată).

În sistemele cristalografice cubic, hexagonal, pătratic și romboedric se pot deosebi cîte două grupe, iar în sistemele rombic, monoclinic și triclinic, numai cîte una (tabela 11).

Tabela 11

Gruparea simetriilor cristalografice după simetriile diagramelor Laue

Simetria diagramelor Laue	Clasele cristalografice	Sistemul cristalografic
C_i	C_1, C_i	Triclinic
C_{2h}	C_2, C_s, C_{2h}	Monoclinic
D_{2h}	C_{2v}, D_2, D_{2h}	Rombic
C_{4h} D_{4h}	C_4, S_4, C_{4h} D_{2d}, C_{4v}, D_4, D_{4h}	Pătratic
C_{3i} D_{3d}	C_3, C_{3i} C_{3v}, D_3, D_{3d}	Romobedric
C_{6h} D_{6h}	C_{3h}, C_6, C_{6h} D_{3h}, C_{6v}, D_6, D_{6h}	Hexagonal
T_h O_h	T, T_h T_d, O, O_h	Cubic

Pentru a putea preciza dacă cristalul studiat are sau nu un centru de simetrie, trebuie recurs la proprietățile morfologice, la figurile de coroziune sau la efectul piroelectric.

Notarea cu indici a diagramelor Laue. Diagrama Laue poate fi considerată ca o varietate de proiecție cristalografică, în care fețele sînt reprezentate prin puncte impresionate, obținute prin reflexia razelor vizuale pe fețele cristalului (proiecții prin reflexie).

Aceste puncte corespund petelor de interferență din lauegramă. Ele sînt situate pe linii curbe, în cazul general elipse, care sînt toate tangente la pata centrală a razelor primare (fig. 406).

Explicația acestui fapt este următoarea:

Planele reticulare ce aparțin unei zone, deci care sînt paralele cu o axă de zonă*, difractă radiațiile X în forma unui fascicul conic de raze cu deschiderea 2 θ ce se intersectează cu placa fotografică după o elipsă tangentă la pata

* Sau, ceea ce revine la același lucru, dacă rotim un plan reflector în jurul unei axe de zonă cuprinsă în plan.

Scanned with OKEN Scanner

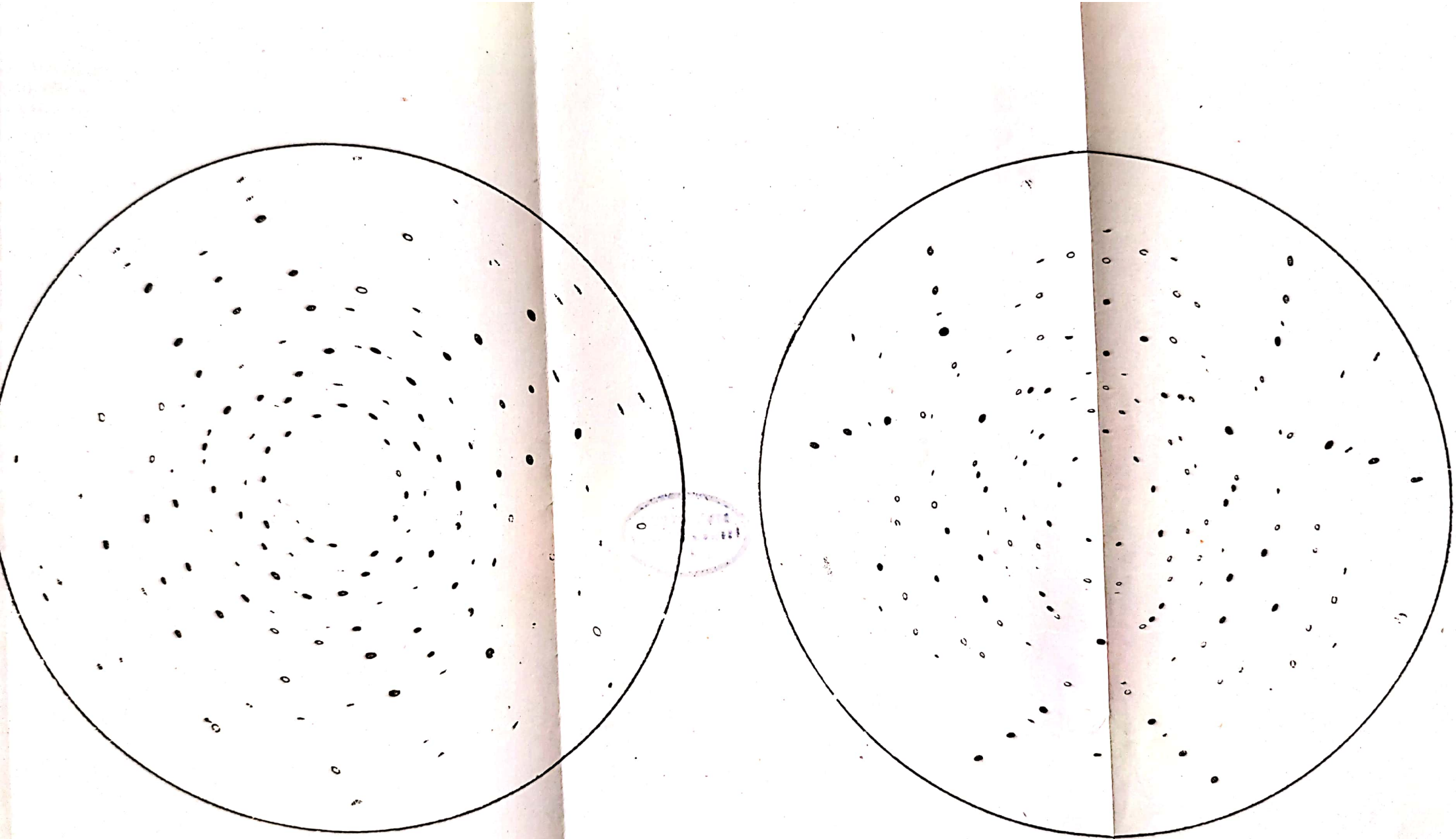


Fig. 405. Lauegrama unui cristal cubic de siliciu:
a — în direcția axei cuaternare; *b* — în direcția axei ternare.

centrală, una din generatoarele conului fiind chiar raza primară prelungită, iar centrul elipsei fiind punctul în care axa de zonă intersectează planul plăcii fotografice (fig. 407). Forma elipselor depinde de poziţia axelor de zonă în raport cu direcţia razelor incidente.

Petele de interferenţă sînt situate la intersecţia a două elipse — intersecţia a două conuri de raze difractate cu placa fotografică— şi reprezintă direcţiile razelor difractate de plane reticulare paralele cu două axe de zonă.

Prin construcţii geometrice simple putem transpune diagrama Laue în forma unei proiecţii stereografice sau a unei proiecţii gnomonice, ceea ce

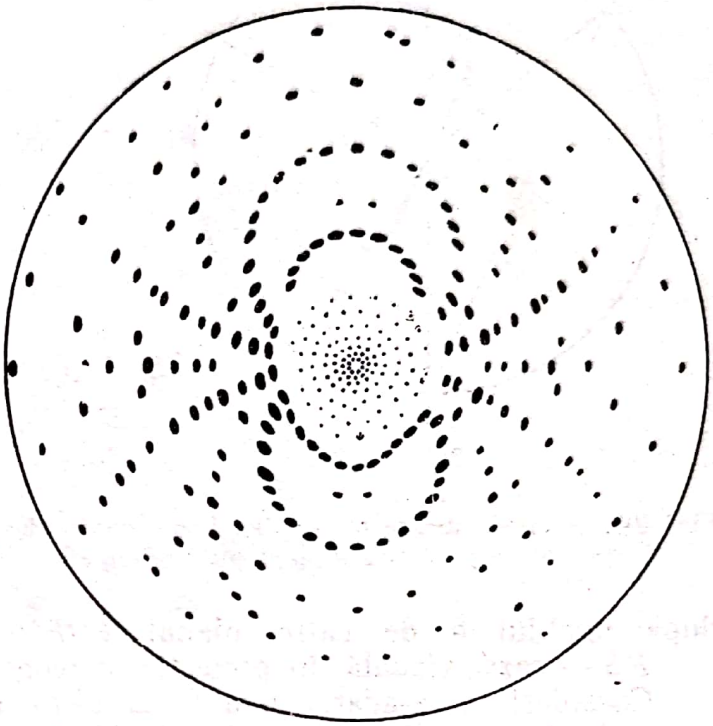


Fig. 406. Lauegrama ceruzitului. Petele de interferenţă sînt situate pe linii eliptice.

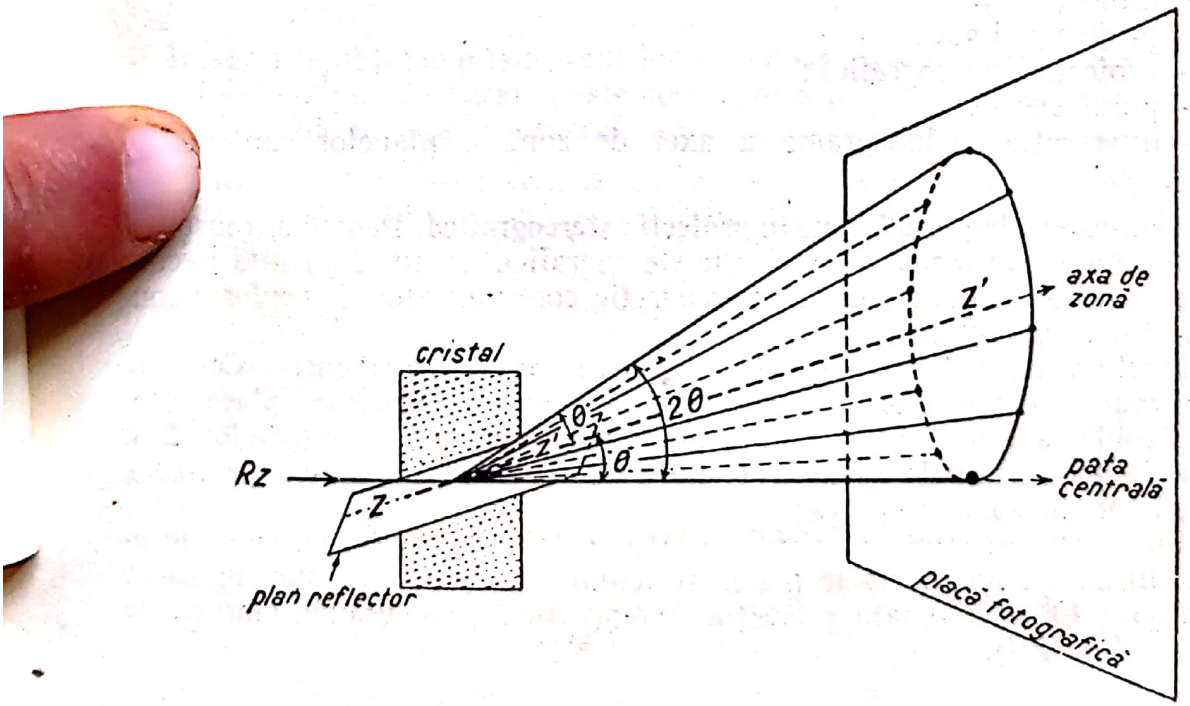


Fig. 407. Explicarea aşezării petelor de interferenţă pe linii eliptice în lauegramă.

Scanned with OKEN Scanner

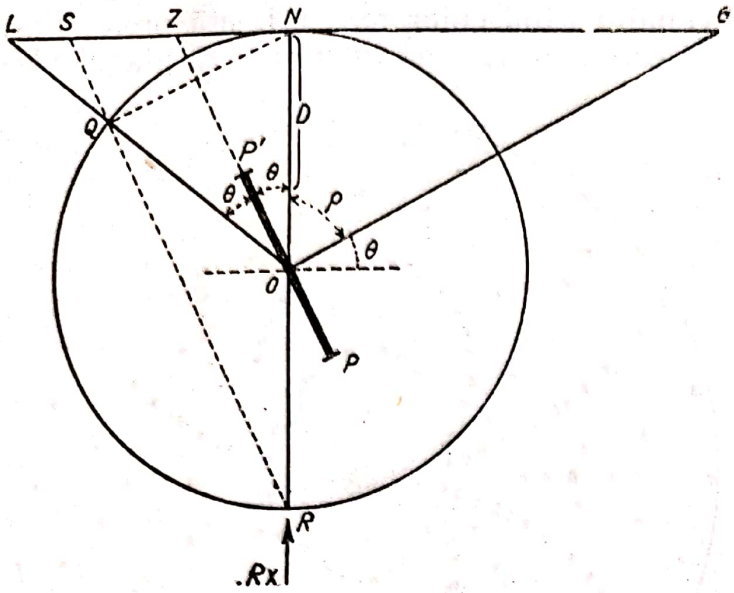


Fig. 408. Relaţiile dintre proiecţiile Laue, gnomonică, stereografică şi sferică a unui plan reticular.

ajută la caracterizarea petelor prin indici şi, mai ales, punerea în evidenţă a simetriei cristalului.

În figura 408 se arată relaţiile între cele trei proiecţii:

Fie *RON* direcţia razelor incidente şi a razelor difractate primare;

POP' — planul reticular difractant;

OG — normala planului *POP'*;

POZ — direcţia axei de zonă a tuturor planelor reticulare tautozonale cu planul *POP'*;

OL — raza difarctată după unghiul θ de către planul *POP'*;

RS — raza vizuală în proiecţia stereografică.

Considerînd, aşadar, sfera *O* ca sferă de proiecţie şi planul tangent perpendicular pe direcţia razelor incidente ca plan de proiecţie, care poate să nu coincidă totdeauna cu roentgenograma (placa sau filmul fotografic), rezultă următoarele elemente proiective ale planului reticular *POP'*:

G — proiecţia gnomonică;

L — proiecţia Laue;

S — proiecţia stereografică;

Q — polul sferic;

Z — intersecţia cu lauegrama a axei de zonă a planelor tautozonale cu *POP'*.

Transpunerea diagramei Laue în proiecţie stereografică. Pentru a transpune o diagramă Laue sub formă de proiecţie stereografică trebuie înlocuită fiecare pată *L* a lauegramei prin punctul stereografic corespunzător *S*, conform construcţiei din figura 408.

În locul elipselor, în proiecţia stereografică vor apărea cercuri*. Centrele acestor cercuri sînt punctele *Z*, în care axele de zonă intersectează placa fotografică. Problema este deci de a fixa pe stereogramă poziţia punctelor *Z* şi de a descrie apoi cercurile zonale corespunzătoare, luînd distanţa la centru a polilor axelor de zonă drept rază.

La intersecţia acestor cercuri se vor situa petele de interferenţă ale radiaţiilor X difractate de diversele plane reticulare în proiecţie stereografică.

În figura 409 este redată proiecţia stereografică a lauegramei clorurii de potasiu (v. fig. 404).

* Intersecţia unui con de raze difractate de deschidere 2 θ cu sfera de proiecţie este un cerc mic pe sferă (v. fig. 408; *QN* — diametrul cercului).

Scanned with OKEN Scanner

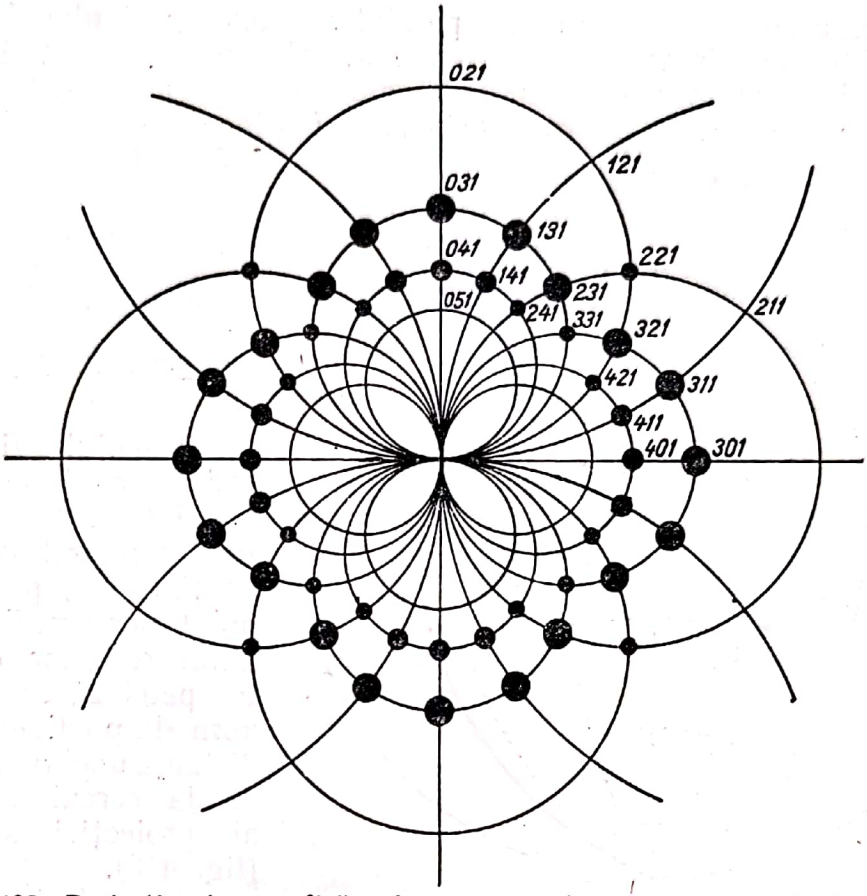


Fig. 409. Proiecția stereografică a lauegramei silvinei, cu cercurile de zonă.

Întrucît la obținerea lauegramelor se cunoaște poziția cristalului și adesea chiar și sistemul cristalografic, este posibil de a se cunoaște poziția intersecției axelor de zonă pe placa fotografică*.

Cunoscînd indicii axelor de zonă, putem obține raportul indicilor petelor aflate la intersecția a două cercuri de zonă, deci a indicilor planelor difractante, cu ajutorul formulelor cunoscute din capitolul „Cristalografia geometrică":

$$h = v_1w_2 - v_2w_1, \quad k = w_1u_2 - w_2u_1, \quad l = u_1v_2 - u_2v_1,$$

care dau indicii *hkl* ai unui plan reticular comun la două zone $[u_1v_1w_1]$ și $[u_2v_2w_2]$. Cum însă se lucrează cu radiația albă, cu mai multe lungimi de undă, și cum nu putem cunoaște ordinul interferenței și nici dacă unei pete îi corespunde una sau mai multe reflexe suprapuse în diferite ordine, nu putem afla mai mult decît acest raport.

* Poziția intersecției axelor de zonă cu diagrama față de centrul planului de proiecție (distanța polară ρ) se obține din formula generală pentru rețeaua triclinică:

$$\cos\rho = \frac{a^2u_1u_2 + b^2v_1v_2 + c^2w_1w_2 + bc(v_1w_2 - w_1v_2)\cos\alpha + ac(w_1u_2 + u_1w_2)\cos\beta + ab(u_1v_2 + v_1u_2)\cos\gamma}{T_{u_1v_1w_1} \cdot T_{u_2v_2w_2}},$$

în care T_{uvw} reprezintă distanța între punctele identice de pe dreapta $[uvw]$ și se obține din formula:

$$T^2_{uvw} = a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2 + 2bcvw\cos\alpha + 2cawu\cos\beta + 2abuv\cos\gamma.$$

Scanned with OKEN Scanner

Se poate obține direct poziția polului stereografic al planului reflector, corespunzător unei pete L din lauegramă, folosind rețeaua Vulf.

Se copiază lauegrama pe hîrtie de calc și se suprapune centrat pe rețeaua Vulf. Se duce diametrul ce trece prin pata L (fig. 410). Cunoscînd distanța $ON = D$ între cristal și placa fotografică și măsurînd distanța la centru NL a petei L, pe lauegramă, se deduce unghiul θ din relația:

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{NL}{D} \text{ (v. fig. 408).}$$

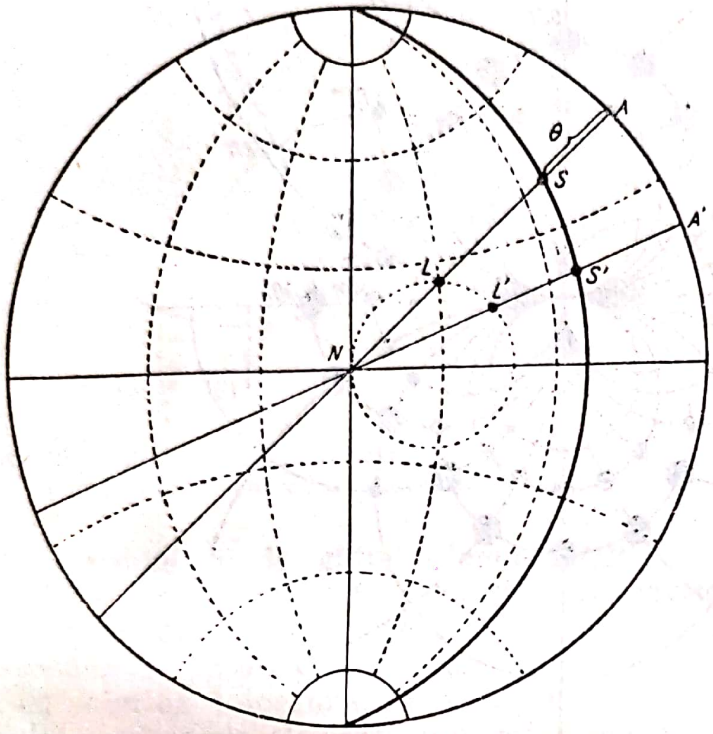


Fig. 410. Transpunerea petelor Laue (L, L') în proiecție stereografică (S, S') cu ajutorul rețelei Vulf.

Unghiul θ fiind în același timp și unghiul normalei OG a planului reflector cu planul de proiecție (v. fig. 408), pentru a găsi polul stereografic S al planului reflector corespunzător petei L, se proiectează normala pe diametrul NL la distanța unghiulară $\theta = AS$ de la cercul fundamental al proiecției stereografice (fig. 410).

În același mod se construiesc polii stereografici ai tuturor fețelor în zonă. Pe cercul mare corespunzător polului S se află polii stereografici ai tuturor fețelor din aceeași zonă (elipsă) cu pata L. Unghiurile dintre fețele tautozonale se pot citi direct cu ajutorul rețelei lui Vulf, ceea ce este un avantaj față de proiecția gnomonică.

Transpunerea unei lauegrame în proiecție gnomonică. În scopul notării cu indici a reflexelor unei lauegrame, este mai practic de folosit proiecția gnomonică.

Pentru a afla corespondentul G în proiecția gnomonică a unei pete de interferență L din lauegramă*, se calculează distanțele NG ale proiecției gnomonice în funcție de distanțele la centru NL ale petelor din lauegramă și de distanța $ON = D$ dintre cristal și placa fotografică, cu ajutorul formulelor (v. fig. 408):

$$NL = D \operatorname{tg} 2\theta,$$

de unde:

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{NL}{D}.$$

Cunoscînd pe θ, obținem pe NG din:

$$NG = D \operatorname{tg}\rho = D \operatorname{cotg}\theta.$$

* Care poate să coincidă sau nu cu planul proiecției gnomonice.

Scanned with OKEN Scanner

S-a convenit ca distanța D, raza sferei de proiecție, să fie luată în mod constant egală cu 5 cm. În acest caz se poate construi proiecția gnomonică în afara cîmpului lauegramei, în același plan.

Un procedeu foarte simplu pentru construirea proiecției gnomonice a unei lauegrame constă în folosirea unei *rigle gnomonice* pe care sînt înscrise, de cele

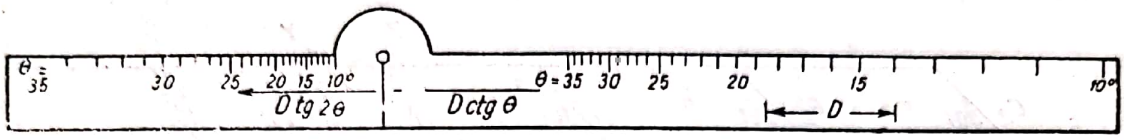


Fig. 411. Rigla gnomonică.

două părți ale unui punct luat ca origine, diviziuni la scări diferite; partea cea mai scurtă a riglei este împărțită în milimetri; cu ea se măsoară distanța $NL = D \operatorname{tg} 2\theta$ a petei direct din lauegramă; partea mai lungă are diviziunile calculate în conformitate cu ecuațiile de mai sus, în așa fel încît se pot citi direct valorile corespunzătoare $NG = D \operatorname{cotg} \theta$ ale proiecției gnomonice.

Se aplică rigla paralel cu diametrul petei de pe lauegramă, astfel ca punctul de origine să coincidă cu punctul central al lauegramei; pe scara milimetrică se citește distanța la centru a petei de interferență, iar pe scara gnomonică se află direct valoarea distanței centrale NG a punctului gnomonic corespunzător (fig. 411)*.

Transpunerea lauegramei în proiecție gnomonică prezintă avantajele că toate planele unei zone se proiectează pe o linie dreaptă și că, dacă proiecția este perpendiculară pe o axă cristalografică, se pot citi direct din coordonatele gnomonice indicii Miller ai planelor corespunzătoare petelor din lauegramă.

Exemplu: cazul unui cristal cubic, clorura de potasiu. Pentru construirea proiecției gnomonice se desenează întîi un sistem de axe de coordonate corespunzător axelor cristalografice X și Y, rezultat din însăși orientarea cristalului față de direcția radiațiilor X, care este, în acest exemplu, direcția axei cristalografice Z. În această proiecție, polii planelor reticulare tautozonale se situează pe linii drepte paralele cu axele de coordonate, și care reprezintă intersecțiile planului de proiecție cu planul normalelor zonei respective.

Să luăm, de exemplu, planele tautozonale de dodecaedru romboidal (101) și de cuburi piramidate (201), (301) etc. Din construcțiile figurii 412 rezultă că distanțele la centru ale polilor gnomonici ai planelor citate sînt invers proporționale cu parametrii acestor plane pe axa cristalografică X și că astfel distanțele între polii gnomonici sînt egale între ele cît și cu raza sferei de proiecție (axa cristalografică Z fiind echivalentă cu celelalte două).

Considerînd axele de zonă OZ_1, OZ_2, OZ_3, care coincid cu intersecțiile acestor plane cu planul meridian ONX al sistemului de proiecție, și rotind în jurul lor, se obțin pe rînd proiecțiile gnomonice corespunzătoare tuturor

* Rigla se construiește pentru o anumită distanță D.

Scanned with OKEN Scanner

planelor din zonele respective pe drepte paralele între ele, perpendiculare pe axa X și paralele cu axa Y.

La fel, pentru planele ale căror axe de zonă sînt cuprinse în planul perpendicular pe primul, polii lor se vor afla pe linii paralele cu axa X și perpendiculare pe axa Y.

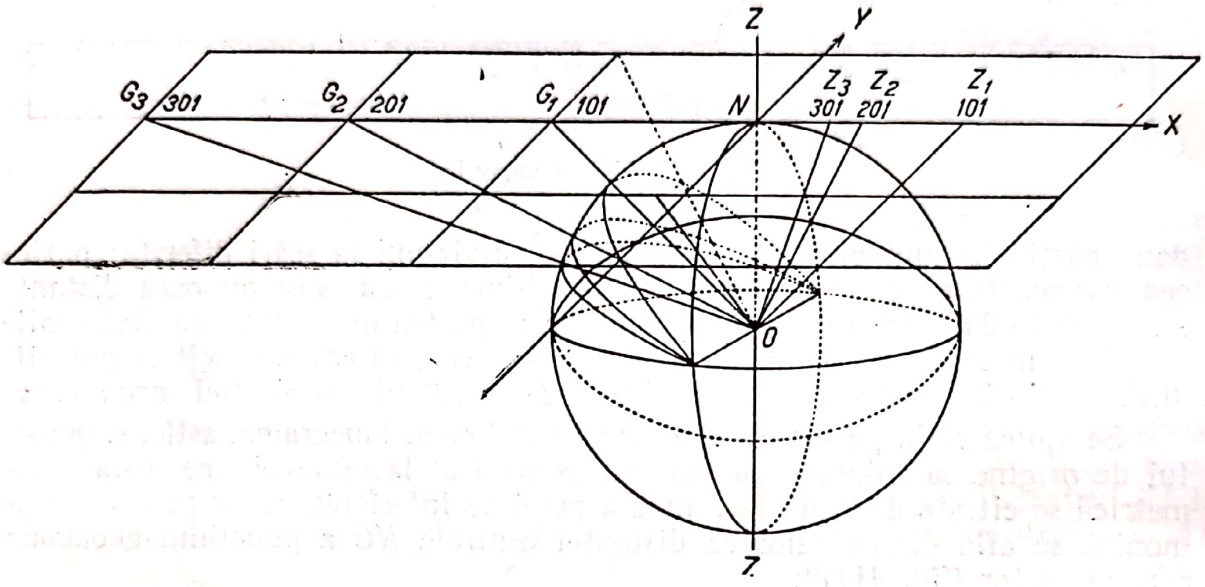


Fig. 412. Proiecția gnomonică a planelor reticulare tautozonale. Polii gnomonici ai fețelor în zonă (exemplu $G_{1\ldots3}$ de simbol $k01$, $k = 1\ldots3$) sînt situați la distanțe egale.

Se obține astfel o rețea cu ochiuri pătrate cu latura de 5 cm (fig. 413). În această rețea, pe linia care corespunde axei X se vor situa polii planelor a căror axă de zonă este axa Y [010] și al căror simbol este $(h01)$.

Pe liniile următoare, la stînga și la dreapta, paralele cu axa X, se proiectează planele a căror axă de zonă este $[01\bar{1}]$, respectiv [011] și ale căror simboluri sînt $(h11)$ respectiv $(h1\bar{1})$, apoi planele $(h21)$ respectiv $(h\bar{2}1)$ cu axele $[01\bar{2}]$, respectiv [012] și așa mai departe.

În mod analog, pe linia axei Y se vor proiecta planele de simbol $(0k1)$ a căror axă de zonă este chiar axa X [100], apoi pe liniile următoare planele $(1k1)$, respectiv $(\bar{1}k1)$ cu axele de zonă $[10\bar{1}]$, respectiv [101] etc.

Cu ajutorul acestei proiecții, indicii unui plan reticular ce se proiectează la intersecția a două zone care trec, de exemplu, prin $G_{(0k1)}$ și $G_{(h01)}$, se obțin simplu din coordonatele X și Y ale polului gnomonic al planului, indicele corespunzător axei Z fiind raza sferei de proiecție. Dacă indicii sînt fracționari, îi calculăm întregi și obținem indici cu indicele axei Z mai mare ca 1. Astfel punctul $G_{(1/221)}$ va avea indicii 142.

În mod analog se obțin indicii și în celelalte sisteme cristalografice. Forma și dimensiunile ochiurilor rețelelor de proiecție gnomonice la celelalte sisteme cristalografice sînt în funcție de relațiile axiale respective, un.

Scanned with OKEN Scanner

ghiurile dintre axe și direcția de proiectare. Ca un exemplu, în sistemul monoclinic proiecția gnomonică a unui cristal în direcția axei de simetrie va avea ochiuri paralelograme cu unghiul dintre laturi egal cu unghiul β al axelor X și Z, dimensiunile laturilor fiind în raportul $a:c$. Dacă se proiectează cristalul în direcțiile normale la [100] sau la [001] ochiurile proiecției vor fi dreptunghiuri cu raportul dintre laturi $b:c$, respectiv $a:b$ etc.

Avantaje și dezavantaje. Studiul diagramelor Laue oferă o privire clară asupra simetriei unui cristal și permite notarea ușoară cu indici a planelor reflectante. Dintr-o singură fotografie se pot obține numeroase informații, în schimb nu se pot deosebi decît 11 grupe de simetrie, iar prelucrarea cantitativă a intensităților petelor de interferență, din care rezultă informații mai complete asupra structurii celulei, este foarte complicată.

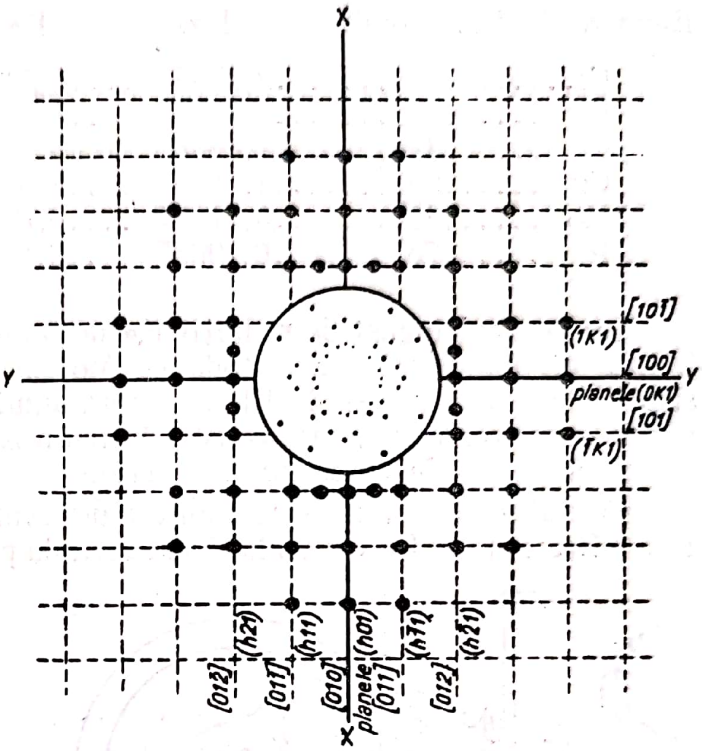


Fig. 413. Proiecția gnomonică a lauegramei silvinei în direcția unei axe cuaternare.

2. Metoda Bragg

Spre deosebire de metoda precedentă, în metoda Bragg se lucrează cu radiații X monocromatice, a căror lungime de undă depinde numai de natura anticatodei care le-a emis. Se întrebuințează mai frecvent anticatode de cupru, apoi de crom, paladiu, fier, molibden ș.a., care emit un mic număr de serii de radiații caracteristice, notate cu literele K,L,M etc., după nivelul de energie al atomului de unde a fost smuls un electron în cursul bombardării anticatodei. Pentru studii radiocristalografice se utilizează numai radiații K mai simple, formate din trei radiații de intensități notabile, din care două mai intense și foarte apropiate, încît nu pot fi despărțite ($K\alpha_1$ și $K\alpha_2$) constituind dubletul Kα și o a treia, Kβ, mai slabă. Aceasta din urmă se înlătură prin absorbție cu ajutorul unor filtre sau ecrane constituite din foițe foarte subțiri, dintr-un element metalic caracterizat printr-o discontinuitate a coeficientului de absorbție λK, situat între lungimile de undă ale radiațiilor Kα și Kβ ale anticatodei utilizate. Este absorbită radiația cu lungimea de undă mai mică. De exemplu, cu un ecran de zircon ($\lambda_K = 0{,}688$ Å) este absorbită radiația Kβ a molibdenului, iar la o anticatodă de cobalt se potrivește un filtru de fier.

Scanned with OKEN Scanner

În tabela alăturată sînt specificate lungimile de undă în Å ale radiațiilor K și discontinuitățile de absorbție ale cîtorva elemente utilizate la construcția anticatodelor (după Cauchois și Hulubei)*:

Elementul	Nr. atomic	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	$K\beta$	λ_K
Cr	24	2,2935	2,2896	2,0848	2,070
Fe	26	1,9399	1,9359	1,7565	1,743
Co	27	1,7927	1,7889	1,6207	1,608
Cu	29	1,5443	1,5405	1,3921	1,488
Mo	42	0,71354	0,70926	0,63225	0,619
Pt	78	0,19037	0,18550	0,16366	0,1581

Un fascicul îngust de radiații Kα de o anumită lungime de undă, de preferință cît mai mică (anticatodă de Mo sau Pt)**, este îndreptat, printr-un sistem de diafragme și de filtre, asupra unui cristal așezat pe un dispozitiv numit „spectrometru", care constă dintr-un goniometru, o cameră de ionizare metalică și un electrometru (fig. 414).

Cristalul de studiat este montat pe axul goniometrului în așa fel încît fața reflectantă să fie verticală și să cuprindă prelungirea axului goniometrului.

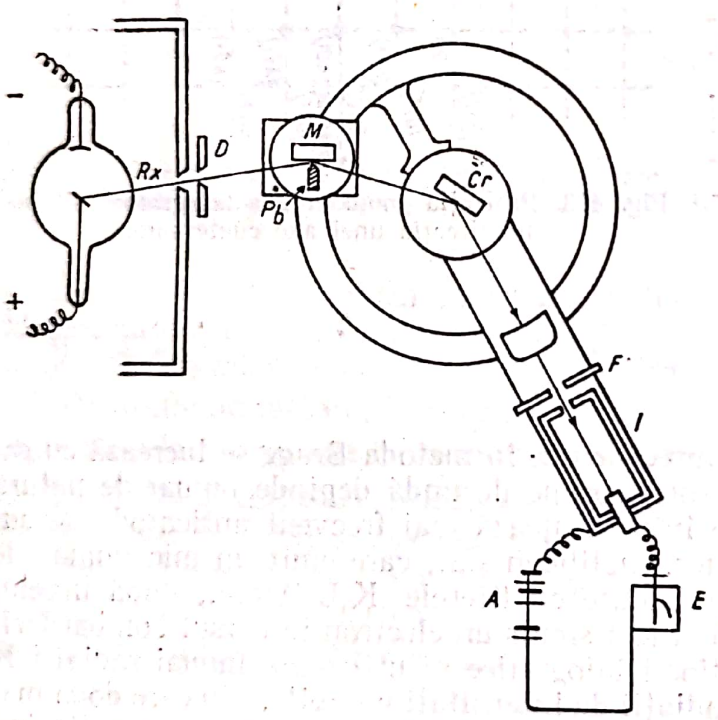


Fig. 414. Schema dispozitivului spectrometrului lui Bragg: *Rx* — fasciculul de radiații X; *D* — diafragmă; *M* — lamă de cristal monocromator; *Pb* — lamă de plumb; *Cr* — cristalul de studiat; *F* — folie de aluminiu; *I* — camera de ionizare; *A* — acumulator; *E* — electrometru.

Camera de ionizare ocupă locul lunetei goniometrului și se rotește în jurul axului goniometrului cu un unghi dublu față de unghiul de rotație a cristalului. Camera este umplută cu un gaz greu, bromură de metil, sau, preferabil, argon, xenon sau kripton, la un potențial de 300—400 V. În partea dinspre cristal se găsește o ferestruică de aluminiu de grosimea 0,01 mm, prin care intră radiațiile X. În interior se află doi electrozi, care sînt legați, printr-o sîrmă, izolată într-un circuit de acumulatoare, de un electrometru.

Se cercetează, pe rînd, diferitele plane reticulare paralele fie cu o față, fie cu un plan de clivaj, fie cu un plan special șlefuit, pentru

* *Longueurs d'onde des émissions* X *et des discontinuités d'absorption* X, Paris, 1947.
** Pentru a putea obține spectre de ordin superior, $n > 1$.

Scanned with OKEN Scanner

a înregistra interferenţele. Cum în cazul general difracţia nu are loc, va trebui să procedăm în mod sistematic, pornind de la incidenţa razantă şi rotind treptat cristalul, aducîndu-l, pe rînd, în poziţiile de reflexie în care relaţia Vulf-Bragg este satisfăcută.

În momentul producerii unei interferenţe pozitive, radiaţia reflectată pătrunde în camera de ionizare; radiaţiile X ionizează gazele, iar curentul produs este transmis la electrometru, care-i măsoară intensitatea.

Notăm, pe rînd, unghiurile reflexelor diferitelor ordine cu $\theta_1, \theta_2, \ldots \theta_n$ şi le introducem în relaţia Vulf-Bragg:

$$2d \sin\theta_1 = 1\lambda$$
$$2d \sin\theta_2 = 2\lambda$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$2d \sin\theta_n = n\lambda.$$

Cunoscînd lungimea de undă a radiaţiilor X întrebuinţate şi măsurînd unghiurile $\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_n$, obţinem echidistanţa d a planelor reticulare paralele cu faţa reflectantă:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_1} = \frac{2\lambda}{2 \sin \theta_2} = \ldots \frac{n\lambda}{2 \sin \theta_n}.$$

Concomitent, se măsoară, cu ajutorul unui electrometru foarte sensibil, intensitatea curentului de ionizare produs de radiaţiile X în momentul reflexelor de diferite ordine date de o faţă de cristal. Valorile obţinute se înscriu într-o diagramă în funcţie de unghiul θ şi se trasează curba variaţiei intensităţilor reflexelor pe faţa respectivă. În figura 415 este redată variaţia intensităţii

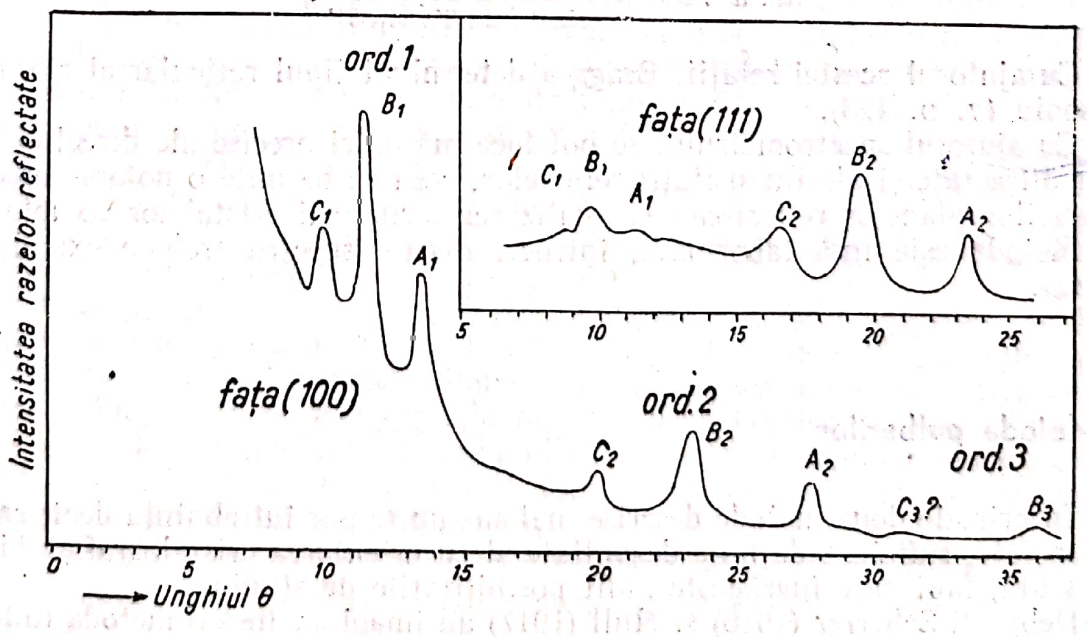


Fig. 415. Reflexele date de feţele de cub şi de octaedru ale sării geme.

reflexelor obținute cu o anticatodă de platin pe fețele de cub și de octaedru ale unui cristal de clorură de sodiu, în funcție de unghiul de strălucire θ.

Curba prezintă maxime, grupate cîte trei, corespunzînd reflexelor de ordinele 1, 2 și 3 ale celor trei radiații Lα, Lβ și Lγ ale anticatodei de platin.

În cazul general, intensitatea curentului de ionizare descreşte cu pătratul ordinului. Un astfel de spectru se numește „spectru normal" (v. curba variației intensității reflexelor pe fața (100); fig. 415).

Altfel se prezintă curba intensităților reflexelor date de fața (111), în care minimele alternează cu maximele. Explicația acestui fapt este dată într-un subcapitol următor.

În același mod se pot face măsurători de unghiuri și de intensități și pentru alte serii de plane reticulare, stabilind, ca mai sus, echidistanțele d', d'' etc. corespunzătoare, din considerarea relațiilor Vulf-Bragg, în care am introdus unghiurile θ'_1, $\theta'_2 \ldots \theta'_n$, θ''_1, $\theta''_2 \ldots \theta''_n$ etc. respective.

Comparînd relațiile Vulf-Bragg corespunzătoare reflexelor de același ordin pe diversele fețe ale unui cristal, de exemplu pentru ordinul 1, avem:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{de unde} \quad d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$\lambda = 2d' \sin \theta' \quad \text{de unde} \quad d' = \frac{\lambda}{2 \sin \theta'}$$

$$\lambda = 2d'' \sin \theta'' \quad \text{de unde} \quad d'' = \frac{\lambda}{2 \sin \theta''}$$

și, făcînd raportul echidistanțelor diverselor plane reticulare, observăm că acesta este invers proporțional cu raportul sinusurilor unghiurilor de difracție de același ordin:

$$d : d' : d'' = \frac{1}{\sin \theta} : \frac{1}{\sin \theta'} : \frac{1}{\sin \theta''}.$$

Cu ajutorul acestei relații, Bragg a determinat tipul reticular al clorurii de sodiu (v. p. 423).

Cu ajutorul spectrometrului se pot face măsurări precise ale direcției razelor difractate și ale intensității reflexelor, ceea ce permite o notare corectă a indicilor planelor reflectoare și analizarea structurii cristalelor complexe.

Metoda este însă laborioasă, întrucît fiecare spectru trebuie examinat separat.

3. Metoda pulberilor

În primele două metode descrise mai sus nu se pot întrebuința decît cristale izolate, suficient de bine dezvoltate și cu orientarea cristalografică bine cunoscută, fapt care îngrădește mult posibilitățile de studiu.

Debye și Scherrer (1916) și Hull (1917) au imaginat însă o metodă radiocristalografică foarte practică, prin care domeniul cercetărilor cu radiații X a

Scanned with OKEN Scanner

fost extins la toate substanțele cristalizate, și la acelea cu bobul foarte mic, de dimensiuni submicroscopice. Substanța de studiat se reduce într-o pulbere foarte fină (dimensiunile optime: 10^{-3} ... 10^{-6} cm), care se îndeasă într-un tubușor de colodiu sau de sticlă de maximum 1 mm diametru sau se presează sub formă de pastilă.

Uneori se poate tăia din substanța policristalină (de exemplu metalele) un ac subțire cu diametrul de cîteva zecimi de milimetru.

Se fixează preparatul în centrul unei camere cilindrice în prelungirea axei ei. Pe pereții interiori ai camerei se așază un film fotografic circular (fig. 416).

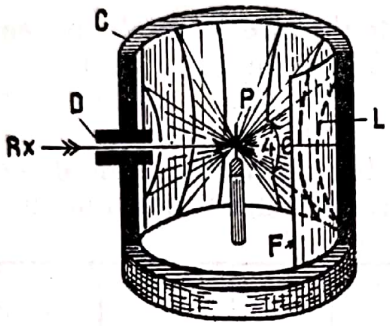


Fig. 416. Camera Debye-Scherrer pentru metoda pulberilor:
C — camera; *D* — diafragmă; *P* — preparatul pulverizat; *F* — film fotografic cilindric; *L* — linii de interferență.

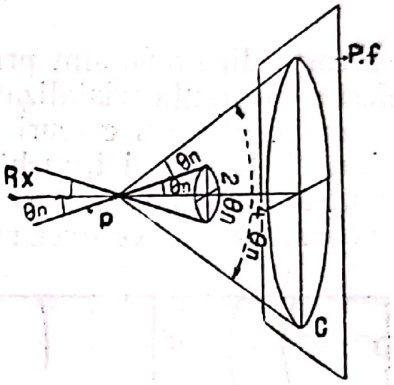


Fig. 417. Intersecția unui con de raze difractate cu o placă fotografică (*p.f.*):
C — cercul corespunzător planului *P* de înclinare θ_n față de raza incidentă.

Un fascicul subțire de radiații X monocromatice este îndreptat, prin niște diafragme de plumb, perpendicular pe tubușorul cu pulbere cristalină. Într-o astfel de pulbere există o infinitate de fragmente de cristale, în toate pozițiile din spațiu, astfel că diversele familii de plane reticulare din care sînt alcătuite granulele cristaline vor putea prezenta toate pozițiile posibile față de razele incidente. Într-o serie de granule de cristale, o anumită familie de plane reticulare (*hkl*) cu echidistanța *d* va face unghiul θ_1 cu direcția radiațiilor X incidente și va da un spectru de ordinul 1, satisfăcînd relația Vulf-Bragg. În alte granule cristaline, aceleași plane reticulare au o poziție θ_2 față de radiațiile X și vor da interferența de ordinul 2.

Toate aceste plane reticulare (*hkl*) care fac unghiul θ_n cu raza incidentă sînt situate în spațiu pe o suprafață conică de deschidere $2\theta_n$, pe cînd razele difractate în această poziție a planelor se așază pe o suprafață conică de deschidere $4\theta_n$, avînd ca axă direcția primară a radiațiilor X (fig. 417).

Alte plane reticulare cu simbolul (*h'k'l'*) și cu echidistanța *d'* vor reflecta radiațiile X după unghiuri θ'_1, θ'_2, ... θ'_n în formă de conuri de raze difractate de deschideri $4\theta'_1$, $4\theta'_2$, ... $4\theta'_n$.

În consecință, razele difractate de toate familiile de plane reticulare ale substanței cristaline, cu excepția acelora cu *d* prea mic, $< \frac{\lambda}{2}$, vor constitui sisteme de conuri de difracție cu diverse deschideri 4θ, care vor intersecta

Scanned with OKEN Scanner

filmul cilindric după linii curbe simetric aşezate în raport cu direcţia razei primare*. Developînd acest film, se obţine o roentgenogramă numită *diagrama Debye-Scherrer*, *debyeograma* sau *diagrama pulberilor* (fig. 418).

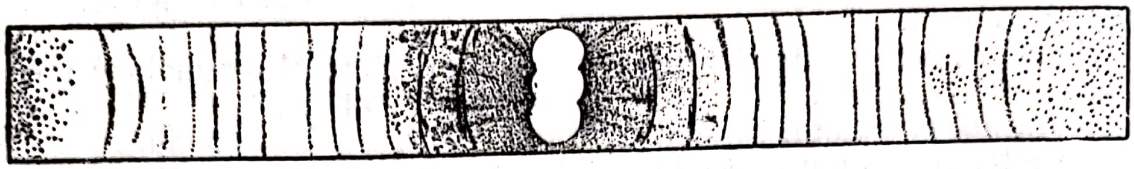


Fig. 418. Debyeograma pulberii de silvină,

În această diagramă sînt prinse simultan toate interferenţele pe care le poate oferi o substanţă cristalizată cu radiaţii X de o lungime de undă dată. Ea este constituită din cercuri concentrice în jurul petei centrale (direcţia razei primare), de obicei trunchiate, apoi din perechi de linii arcuite situate simetric şi care reprezintă o bandă îngustă ecuatorială dintr-o serie de cercuri concentrice de rază din ce în ce mai mare, intersecţiile unor conuri de difracţie

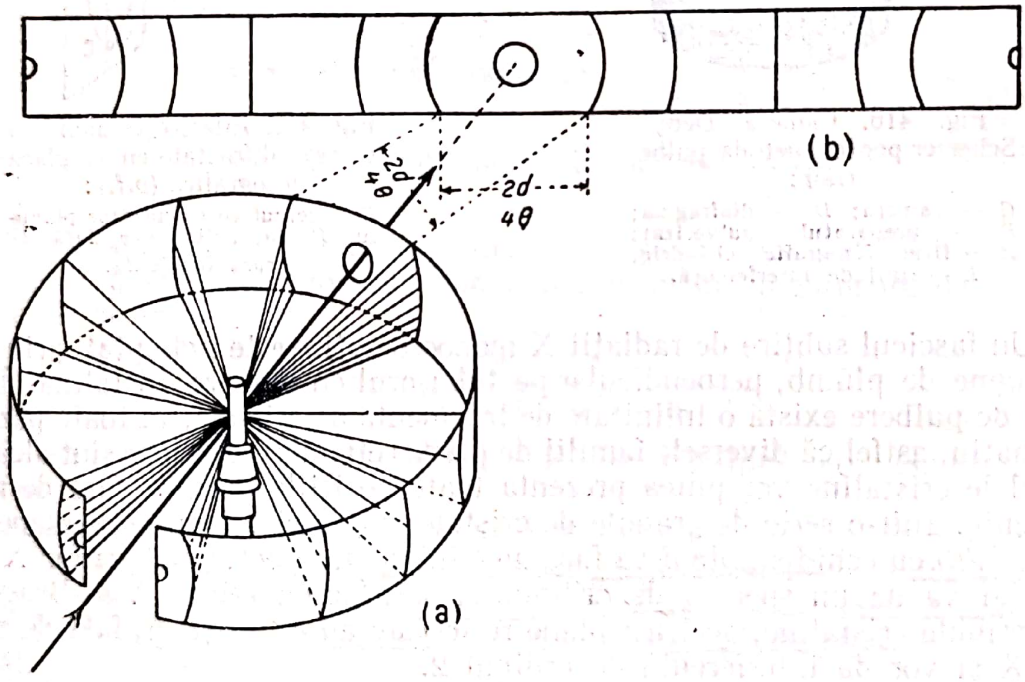


Fig. 419. Formarea unei debyeograme:
a — conurile de raze difractate în camera de difracţie; *b* — filmul fotografic impresionat, cu liniile de interferenţă.

de deschidere treptat mai mare; pentru un unghi $2\theta = 90°$ conul devine un plan, iar intersecţiile cu filmul sînt linii drepte; pentru unghiuri mai mari curbele se repetă în sens invers în jurul deschiderii prin care intră razele în camera cilindrică (fig. 419).

* Dacă s-ar folosi o placă fotografică plană, s-ar obţine o serie de cercuri concentrice: intersecţiile conurilor de raze difractate cu placa.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a evita unele erori, care provin din faptul că diametrul filmului cilindric ar putea să nu fie egal cu diametrul camerei, din cauza influenței umidității aerului, se așază filmul în cameră în așa fel încît capetele filmului să facă un unghi de 90° cu direcția razei primare. Acest mod de a proceda se numește *metoda asimetrică* (fig. 420).

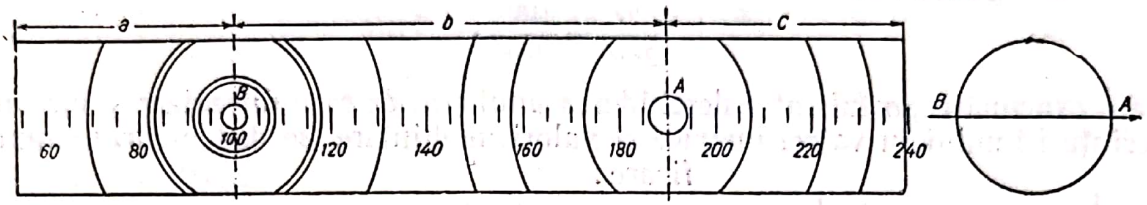


Fig. 420. Debyeogramă obținută prin metoda asimetrică.

Interpretarea debyeogramelor. Debyeograma unei substanțe cristalizate depinde de structura reticulară a substanței și se deosebește de debyeograma unei alte substanțe cristalizate, chiar dacă ele au aceeași compoziție chimică, prin numărul liniilor impresionate și prin poziția și gradul lor de înnegrire. Astfel diagrama dată de o pulbere de diamant se deosebește foarte mult de diagrama unei pulberi de grafit (fig. 421, *a*,*b*).

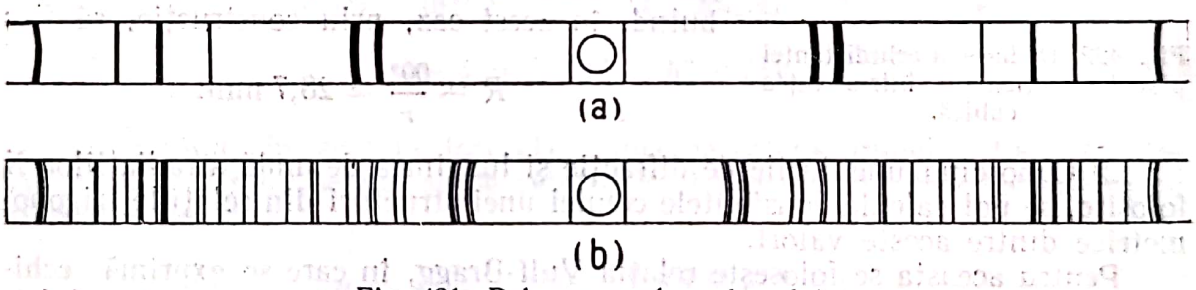


Fig. 421. Debyeogramele carbonului:
a — diamantul; *b* — grafitul.

Făcînd o colecție de numeroase asemenea debyeograme, putem să identificăm o substanță necunoscută prin compararea filmului ei cu filmele etalon din colecție.

Mai practic este însă să se calculeze din pozițiile liniilor debyeogramei și din intensitățile lor anumite caracteristici numerice care depind numai de structura substanței și nu depind de condițiile de lucru experimentale. Prin compararea acestor date numerice se poate identifica substanța cercetată.

Din diagrama Debye-Scherrer se pot obține cu ușurință unghiurile de difracție corespunzătoare fiecărei interferențe, precum și echidistanțele planelor reticulare. De asemenea pot fi calculați și parametrii celulei, dar numai pentru cristalele cubice și cele uniaxe.

Problema este deci de a se calcula unghiurile θ corespunzătoare liniilor impresionate, de a stabili o relație între aceste unghiuri, dimensiunile paralelipipedului elementar al structurii reticulare și indicii planelor reticulare difractante și, ținînd seama de lungimea de undă a radiațiilor X folosite și

Scanned with OKEN Scanner

de intensităţile liniilor de interferenţă, de a se obţine date referitoare la structura substanţelor studiate. Astfel:

1) Unghiul θ poate fi obţinut dacă se cunoaşte raza camerei cu care se lucrează şi distanţa $2r$ între liniile de interferenţă corespunzătoare aceluiaşi con de raze difractate.

Din egalitatea:

$$\frac{2r}{2\pi R} = \frac{40^\circ}{360^\circ},$$

care exprimă raportul între deschiderea unui con de raze difractate şi circumferinţa filmului în valori metrice şi valori unghiulare, se deduce prin simplificare:

$$\theta^\circ = \frac{90^\circ}{\pi R} r.$$

Notînd $\frac{90^\circ}{\pi R} = k$, rezultă:

$$\theta^\circ = kr.$$

Se poate obţine direct, din măsurarea lui r în milimetri, pe film, valoarea unghiului în grade, dacă se ia $k = 1$, raza camerei trebuind, în acest caz, prin construcţie, să fie:

$$R = \frac{90^\circ}{\pi} = 28{,}7 \text{ mm}.$$

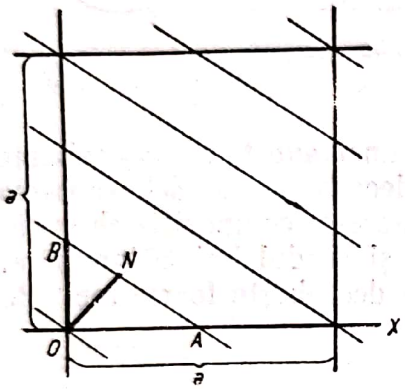


Fig. 422. Deducerea echidistanţei planelor reticulare într-o reţea cubică.

2) Cunoscînd unghiurile de difracţie şi lungimea de undă a radiaţiilor X folosite, se pot calcula constantele celulei unei structuri din relaţiile trigonometrice dintre aceste valori.

Pentru aceasta se foloseşte relaţia Vulf-Bragg, în care se exprimă echidistanţa d_{hkl} a planului reticular reflector în funcţie de parametrii celulei.

Luăm cazul unui cristal cubic.

Într-un plan reticular (001), perpendicular pe axa Z, planele reticulare (hko), paralele cu axa Z, taie pe axele cristalografice X şi Y segmentele $OA = a/h$ şi $OB = a/k$ (fig. 422).

Echidistanţa acestor plane $ON = d_{(hk0)}$ se poate deduce din triunghiurile dreptunghice asemenea ONA şi BOA, din rapoartele:

$$\frac{ON}{OA} = \frac{OB}{AB} \text{ sau, înlocuind: } \frac{d_{(hk_0)}}{a/h} = \frac{a/k}{\sqrt{(a/h)^2 + (a/k)^2}},$$

din care:

$$d_{(hk_0)} = \frac{a/h \cdot a/k}{a\sqrt{(1/h)^2 + (1/k)^2}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2}}.$$

Rezultă că, în sistemul cubic, pentru un sistem de plane reticulare oarecare (hkl), echidistanţa planelor poate fi exprimată în funcţie de parametri şi indici prin:

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuind pe d din relația Vulf-Bragg cu această valoare:

$$n\lambda = 2\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\sin\theta,$$

se obține:

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2a}\sqrt{h^2+k^2+l^2}.$$

Introducînd pe n sub radical și ținînd seama că indicii petelor de difracție în roentgenometrie (parametrii Laue) sînt multipli de n ai indicilor lui Miller (parametrii Bragg)*:

$$h_1 = nh,\quad h_2 = nk,\quad h_3 = nl$$

putem scrie:

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{(nh)^2+(nk)^2+(nl)^2}$$

sau

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}.$$

De obicei se folosește forma pătrată a ecuației:

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h_1^2+h_2^2+h_3^2).$$

Însemnînd, în această formulă, suma pătratelor indicilor Laue cu Σh^2 sau cu Q și ținînd seama și de relația Vulf-Bragg, se deduce parametrul a al celulei cubice:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta}\sqrt{\Sigma h^2} = \frac{d}{n}\sqrt{\Sigma h^2} = \frac{d}{n}\sqrt{Q}.$$

Pentru sistemele cu axe trirectangulare, cubic, tetragonal și rombic, *formula generală pentru un plan reticular (hkl) în funcție de parametrii a,b,c,* este:

$$d_{(hkl)} = \frac{1}{\sqrt{(h/a)^2+(k/b)^2+(l/c)^2}}.$$

Înlocuind în relația Vulf-Bragg și ridicînd la pătrat, obținem:

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h_1^2}{a^2}+\frac{h_2^2}{b^2}+\frac{h_3^2}{c^2}\right) = \frac{\lambda^2}{4a^2}h_1^2+\frac{\lambda^2}{4b^2}h_2^2+\frac{\lambda^2}{4c^2}h_3^2 = Ah_1^2+Bh_2^2+Ch_3^2.$$

Pentru celelalte sisteme formulele sînt mai complicate, în acestea intrînd un număr mai mare de coeficienți, deci de termeni pătratici micști:

$$\sin^2\theta = f(a,\ b,\ c,\ \alpha,\ \beta,\ \gamma,\ h,\ k,\ l).$$

---

* v. p. 388.

Scanned with OKEN Scanner

3) Pentru identificarea unei substanțe se apreciază vizual *intensitatea I a liniilor de interferență* (I se notează cu valori de la 1 la 10) și se calculează *raportul* $\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$, care se înscriu într-o tabelă pe două coloane.

Se notează liniile cu intensitate mai mare. Ele constituie complexul caracteristic de linii al debyeogramei substanței cercetate.

S-au calculat aceste caracteristici numerice pentru mii de substanțe. Ele se găsesc publicate în determinatoare roentgenometrice și servesc de etalon de comparație pentru descifrarea debyeogramelor și identificarea substanțelor cercetate*.

Ca exemplu, se arată cum s-a identificat un mineral negru presupus a fi „ilmenit" cu ajutorul metodei roentgenometrice (tabela 12).

Tabela 12

Identificarea unei substanțe prin compararea caracteristicilor numerice roentgenometrice

nr.	*ilmenit ?*			N° 244: *ilmenit*		
	I	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	hkl
1	1	(4,12)	3,73	—		1$\bar{1}$0β
2	3	3,74	(3,39)	4	3,70	1$\bar{1}$0
3	2	(2,998)	2,718			2$\bar{1}$1β
4	10	2,746	(2,489)	10	2,74	2$\bar{1}$1
5	8	2,547	(2,308)	9	2,53	1$\bar{1}$0
6	1	(2,432)	2,204			2$\bar{1}$0β; 12$\bar{0}$β
7	6	2,234	(2,025)	3	2,23	2$\bar{1}$0, 12$\bar{0}$
8	2	(2,054)	1,862			2$\bar{2}$0β
9	8	1,869	(1,694)	6	1,865	2$\bar{2}$0
10	10	1,725	(1,563)	8	1,720	3$\bar{2}$1
11	4	1,627	(1,475)	3	1,63	2$\bar{1}$1, 63$\bar{2}$
12	6	1,509	(1,367)	7	1,504	3$\bar{1}$0
13	6	1,467	(1,330)	7	1,465	$\bar{2}$11
14	5	1,373	(1,217)	2	1,374	4$\bar{2}$2

4) În relația pătratului sinusului unghiului θ pentru cristalele cubice:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) = \frac{\lambda^2}{4a^2} n^2(h^2 + k^2 + l^2) = A\Sigma h^2 = AQ$$

se găsește un factor comun constant $A = \lambda^2/4a^2$ pentru toate interferențele, iar suma pătratelor indicilor ($\Sigma h^2 = Q$) știm că este totdeauna un număr întreg; de aici rezultă că *rapoartele pătratelor sinusurilor unghiurilor θ între ele și față de unghiul cel mai mic sînt egale cu rapoartele sumelor pătratelor indicilor*

* Astfel de determinatoare sînt: V. I. Miheev, *Rentgenometriceskii opredeliteli mineralov*, Moskva, 1957; *Tabelele A. S. T. M.* (*American Society for Testing Materials*).

Scanned with OKEN Scanner

corespunzători, care sînt rapoarte de numere întregi și mici. Pe de altă parte, fiecare din aceste numere reprezintă suma a trei pătrate de indici, adică a unor numere întregi și mici.

Calculînd unghiurile θ și considerînd raportul pătratelor sinusurilor lor, pe care le înmulțim cu 10^3, pentru a putea lucra cu numere întregi ($10^3 \sin^2\theta$) și scoțînd factor comun pe A, putem deduce cu ușurință și indicii planelor reflectoare corespunzătoare.

Să luăm, de exemplu, debyeograma silvinei (KCl). La primele cinci linii, corespund următoarele valori pentru $10^3 \sin^2\theta$:

$$63 : 122 : 185 : 243 : 304.$$

Se observă că aceste numere conțin un factor comun $10^3A = 60$.

Împărțind valorile $\sin^2\theta$ prin A (respectiv $10^3\sin^2\theta$ prin 10^3A), se obține șirul de numere corespunzătoare valorilor $n^2(h^2 + k^2 + l^2) = \Sigma h^2 = Q$ respectivă:

$$1 : 2 : 3 : 4 : 5.$$

Fiecare număr fiind suma a trei pătrate, se poate deduce tripletul de indici al reflexelor Laue $h_1h_2h_3$:

$$100 \quad 110 \quad 111 \quad 200 \quad 210.$$

Comparînd cu tabela 13 alăturată, în care sînt calculate valorile respective pentru planele reticulare mai importante ale cristalelor din sistemul cubic, deducem indicii planelor reticulare și ordinul interferenței:
(100) cu $n = 1$; (110) cu $n = 1$; (111) cu $n = 1$; (100) cu $n = 2$; (120) cu $n = 1$.

Să luăm, de exemplu, și debyeograma sării geme (NaCl). La primele cinci linii corespund următoarele valori pentru $10^3 \sin^2\theta$:

$$55 : 74 : 150 : 205 : 223.$$

Se observă că aceste numere conțin un factor comun $10^3A = 18$, prin care împărțind valorile $\sin^2\theta$ se obține șirul de numere corespunzătoare sumelor Σh^2:

$$3 : 4 : 8 : 11 : 12,$$

din care deducem indicii reflexelor:

$$111 : 200 : 220 : 311 : 222.$$

Comparînd cu valorile calculate pentru planele reticulare mai importante ale cristalelor din sistemul cubic, deducem indicii planelor reticulare și ordinul interferențelor (tabela 13).

La cristalele tetragonale sînt de luat în considerare formele pătratice corespunzătoare pentru $\sin\theta$.

5) Aflarea indicilor liniilor din debyeograma unui cristal cubic se mai poate face și în felul următor:

Într-una din formulele de tip $\sin\theta_{hkl} = \lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}/2a$, corespunzătoare uneia din liniile de interferență, se calculează parametrul a al celulei cubice introducînd în formulă un triplet de valori (hkl) întregi și mici, de exem-

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 13

Valorile Σh^2 pentru principalele plane reticulare ale cristalelor din sistemul cubic

Indicii	n	$\frac{d_{hkl}}{a}$	$(h^2 + k^2 + l^2)n^2 = \Sigma h^2 = Q$
100	1	1,000	1
110	1	0,706	2
111	1	0,577	3
100	2	0,500	4
120	1	0,446	5
112	1	0,408	6
110	2	0,353	8
100	3	0,333	9
130	1	0,316	10
113	1	0,301	11
111	2	0,288	12

plu $Q = 1$, pentru care corespunde simbolul (100). Introducem valoarea calculată pentru a în toate celelalte ecuații ale sistemului. Dacă alegerea valorilor (hkl) a fost justă, atunci raportul $\sin\theta/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ trebuie să aibă aceeași valoare pentru fiecare interferență, fiind egal cu $\lambda/2a$, care este constant. În caz contrar trebuie încercat cu un alt triplet de valori (hkl), de exemplu $Q = 2$, pentru care corespunde simbolul (110) etc.

În cazul cristalelor din sistemul pătratic se operează în același mod cu două ecuații de tip $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)$ a două linii pentru calcularea celor doi parametri ai celulei.

6) Considerînd rapoartele între pătratele sin θ, respectiv între $\Sigma h^2 = Q$ ale tuturor liniilor de interferență ale unei debyeograme, se poate deduce și *modul rețelei Bravais* corespunzătoare.

Astfel comparînd rapoartele stabilite la silvină și la sare gemă se remarcă:

la silvină $\ldots Q_1 : Q_2 : Q_3 : Q_4 : Q_5 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$

la sarea gemă $\ldots Q_1 : Q_2 : Q_3 : Q_4 : Q_5 = 3 : 4 : 8 : 11 : 12.$

Cum se va vedea mai departe, primele rapoarte corespund pentru o rețea cubică simplă, iar șirul al doilea, pentru o rețea cubică cu fețele centrate.

7) Pentru prelucrarea debyeogramelor cristalelor sistemelor pătratic și hexagonal se mai poate folosi *metoda grafică a lui A.W. Hull.*

Într-o diagramă rectangulară în care se înscriu în ordonată raportul parametrilor a/c și în abscisă $\log\sin^2\theta$ se construiesc curbele de variație a valorilor echidistanțelor planelor reticulare mai importante ale paralelipipedelor elementare ale cristalelor pătratice, hexagonale și romboedrice cu diverse rapoarte axiale. Curbele sînt continue și sînt marcate la capătul lor prin indicii (hkl) respectivi.

Pentru descifrarea unei debyeograme a unui cristal uniax se înseamnă pe o bandă de hîrtie milimetrică, în scară logaritmică, valorile experimentale pentru $\sin^2\theta$ și se așază banda de hîrtie cu însemnările pe diagramă orizontal, respectiv

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOTECA Centrală Regională IAȘI

vertical, deplasîndu-se paralel pînă se obține coincidența tuturor semnelor de pe bandă cu curbele diagramei. Se citesc apoi indicii Laue pentru fiecare linie de interferență.

În cazul debyeogramelor cristalelor cubice, se poate folosi diagrama cristalelor pătratice, așezînd banda cu însemnările pe abscisa $a/c = 1$. Operația este ușurată dacă cunoaștem raportul a/c al cristalului cercetat; putem așeza banda direct pe linia a/c respectivă.

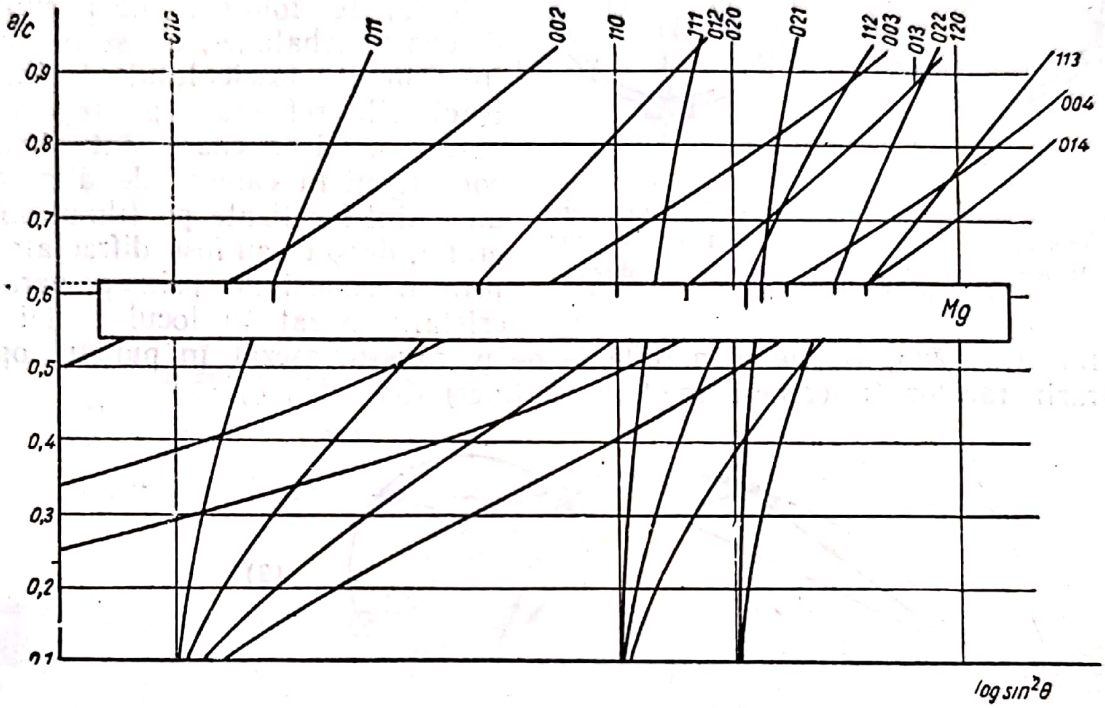


Fig. 423. Indexarea debyeogramei pulberii de magneziu prin metoda grafică a lui Hull.

În figura 423 se prezintă operația de indexare a debyeogramei unei pulberi de magneziu care cristalizează în sistemul hexagonal, cu raportul axial $a/c = 0{,}6$.

Din debyeogramele sistemelor cristalografice cu simetrie inferioară nu se pot calcula parametrii celulei, nici indicii planelor reflectoare.

Camere cu focalizare

Pentru studiul mineralelor argiloase, care au spații largi între planele reticulare bazale, de ordinul 7—10 — 15—17 Å și chiar mai mari, și care dau reflexe foarte apropiate și la unghiuri mici, se folosesc camere cu focalizare cu ajutorul cărora se obțin spectrograme clare cu linii intense.

Pulberea cristalină este introdusă într-un recipient de sticlă curbat (P), așezat împreună cu filmul pe peretele camerei. Se proiectează, lateral sau direct, simetric, printr-o fantă paralelă cu generatoarea filmului cilindric, un fascicul

Scanned with OKEN Scanner

divergent de radiații X pe pulberea cristalină. Radiațiile reflectate de planele reticulare în diverse poziții se concentrează într-un punct al unui plan focal circular care coincide cu filmul fotografic, în același plan circular fiind situate și fanta și preparatul (metoda Seemann-Bohlin) (fig. 424, *a*, *b*).

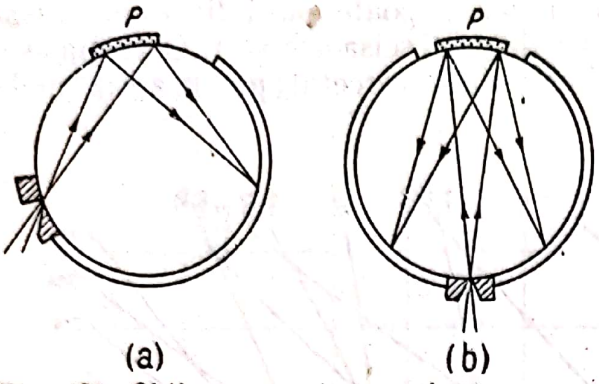


Fig. 424. Obținerea spectrogramelor în camere cu focalizare după metoda Seemann-Bohlin: *a* — incidență laterală; *b* — incidență directă. *P* — preparatul cristalin.

Pentru a dispune de radiații X strict monocromatice, în vederea obținerii de linii spectrale cît mai intense, se folosesc plăci subțiri de cuarț curbate *M*, ce se introduc în drumul fasciculului incident. Radiațiile reflectate pe fața concavă a lamei de cuarț sînt dirijate convergent în camera de difracție, unde sînt focalizate pe filmul fotografic, după ce au fost difractate fie prin transmisiune prin preparatul cristalin așezat în locul fantei de intrare (fig. 425, *a*), fie prin reflexie pe preparatul așezat în punctul opus intrării razelor în cameră (metoda Guinier) (fig. 425, *b*).

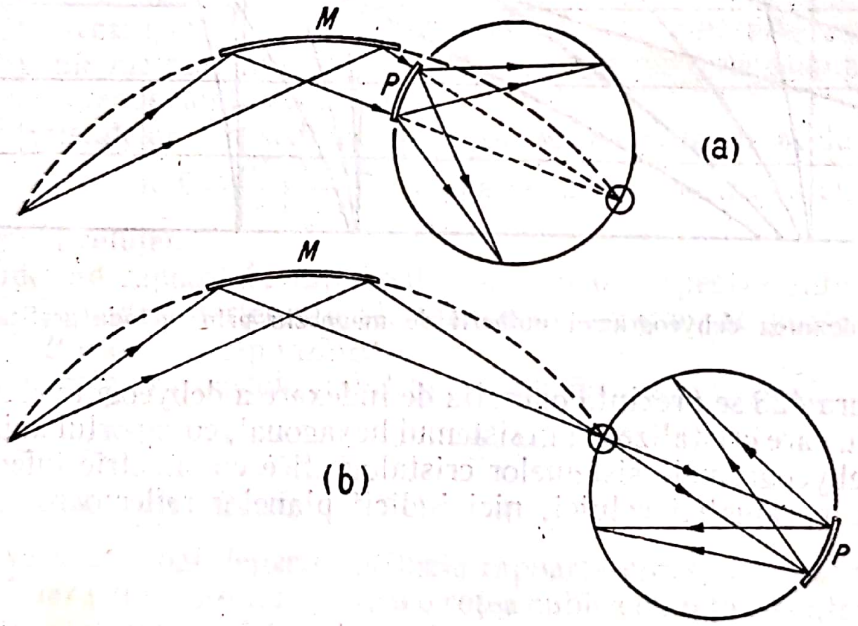


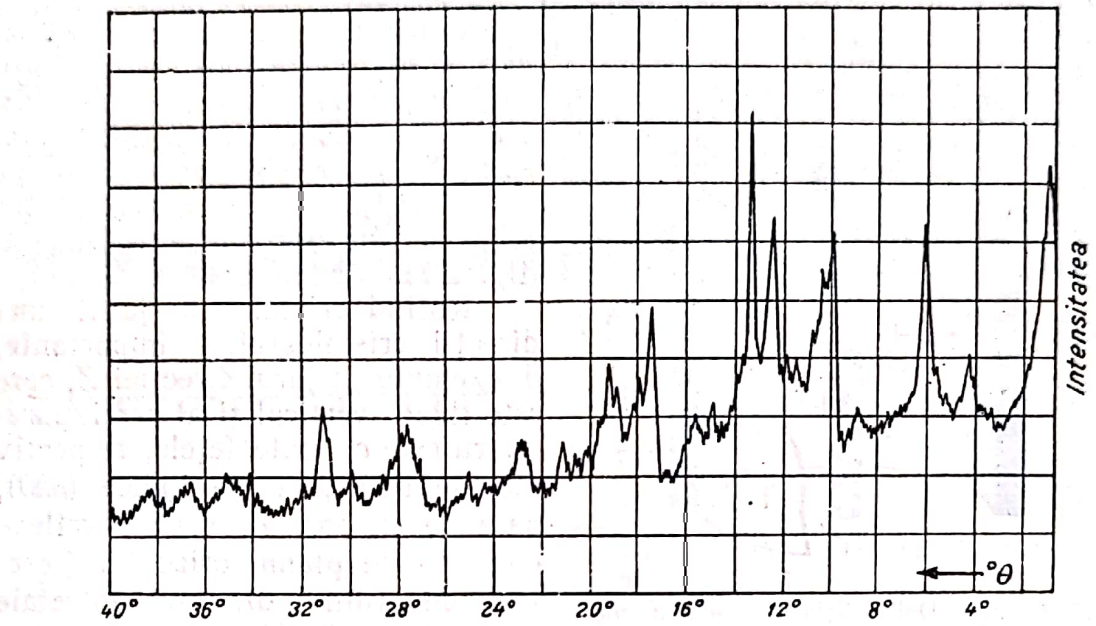
Fig. 425. Obținerea spectrogramelor în camere cu focalizare combinate cu o placă monocromatoare (*M*), după metoda Guinier: *a* — prin transmisiune simetrică; *b* — prin reflexie retrogradă. *P* — preparatul cristalin.

Difractometru cu contor

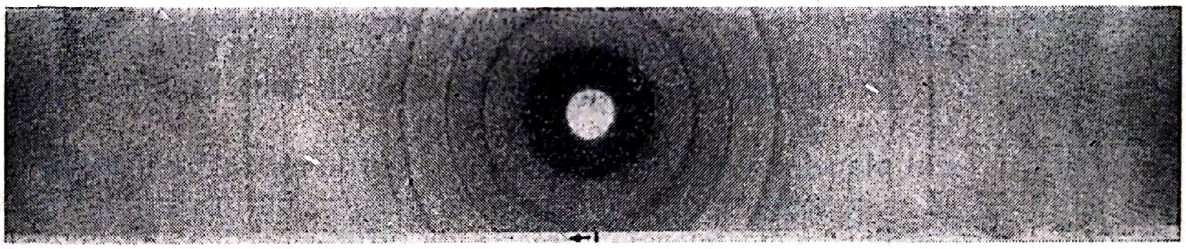
Un dispozitiv mai nou permite înregistrarea pe bandă milimetrică în mod distinct a reflexelor foarte apropiate și a intensității lor, prin folosirea unui contor Geiger-Müller.

Scanned with OKEN Scanner

Se proiectează un fascicul de radiaţii X pe un preparat în formă plată ce se roteşte în jurul unei axe. Radiaţiile reflectate sînt prinse de un contor Geiger-Müller ce se roteşte solidar cu o viteză unghiulară 2θ, dublă faţă de preparat, ca la spectrometrul lui Bragg. Înregistrarea interferenţelor se poate face fie



(a)



(b)

Fig. 426. Obţinerea spectrogramelor mineralelor argiloase, exemplificate pe o probă cu un conţinut aproximativ de 6% cuarţ, 45% caolinit, 42% illit:

a — înregistrarea interferenţelor pe bandă milimetrică prin metoda difractometrului cu contor Geiger-Müller; *b* — înregistrarea pe film fotografic a debyeogramei corespunzătoare.

printr-un măsurător de impulsuri, fie pe o hîrtie milimetrică cu ajutorul unui dispozitiv electronic, obţinîndu-se în acest caz o diagramă care redă intensităţile liniilor corespunzătoare unghiurilor de difracţie θ (fig. 426, *a*). În comparaţie cu debyeograma corespunzătoare (fig. 426, *b*), se poate remarca avantajul metodei difractometrului, care permite citirea precisă a liniilor de difracţie (foarte dese în debyeogramă, mai distanţate în înregistrarea cu contor Geiger-Müller), precum şi calculul precis al intensităţilor relative. În afară de aceasta, metoda difractometrului permite, într-un timp mult mai scurt (1/2 — 1 oră), înregistrarea într-o diagramă a unghiurilor corespunzătoare unor structuri cu echidistanţe reticulare pînă la 30—40 Å (mineralele argiloase).

Scanned with OKEN Scanner

4. Metoda cristalului rotit

Această metodă este o variantă a metodei spectrometrului lui Bragg, dezvoltată de E. Schiebold și K. Polanyi, la care se folosește o cameră Debye—Scherrer; în locul pastilei sau al tubului cu pulbere, se centrează un cristal mic, care în tot timpul expunerii la radiațiile X se rotește încet cu ajutorul unui dispozitiv de ceasornic în jurul unei axe de zonă. Fasciculul de radiații X este trimis perpendicular pe această axă, iar razele difractate sînt prinse pe un film cilindric coaxial (fig. 427).

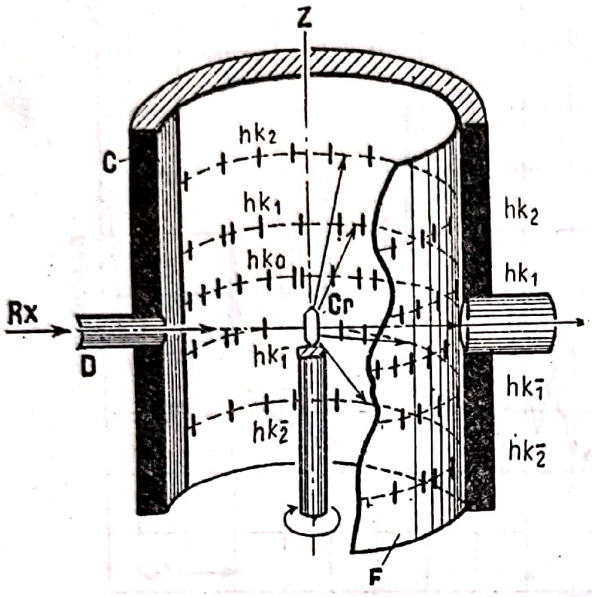


Fig. 427. Cameră Debye-Scherrer pentru metoda cristalului rotit.

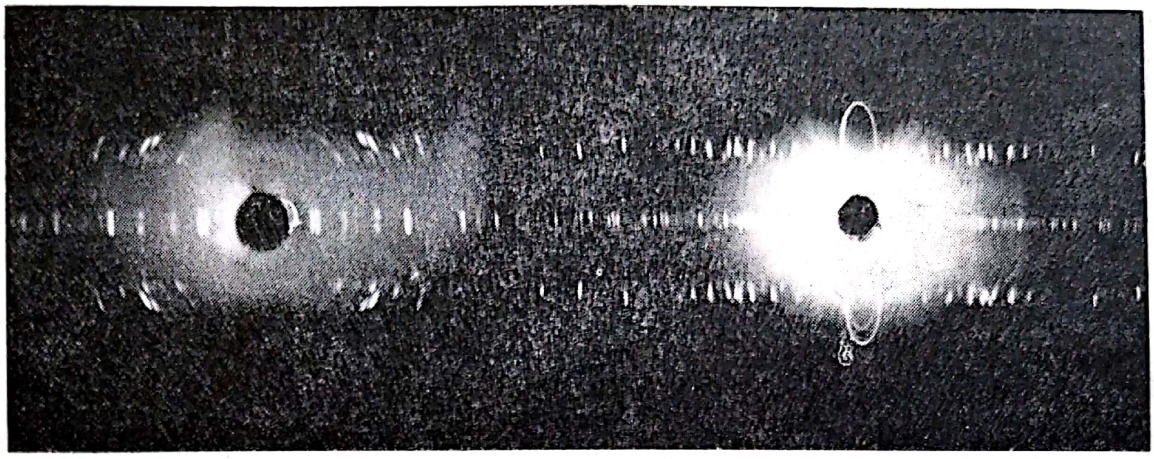
Rotind cristalul în jurul unei direcții cristalografice importante, de exemplu în jurul direcției Z, care este fixată vertical și al cărei parametru este c, toate fețele, respectiv planele reticulare de indice ($hk0$), paralele cu axa Z, vor da reflexe cuprinse în planul orizontal (spectrul de ordinul 0), care întretaie filmul după o linie orizontală, mediană, „ecuatorul" diagramei de rotire.

Fețele, respectiv planele reticulare înclinate față de axa Z dau reflexe ce apar pe linii paralele cu linia ecuatorială. Astfel reflexele planelor ($hk1$), respectiv ($hk2$) etc. se rînduiesc pe prima, respectiv pe a doua linie de spectre ș.a.m.d. (fig. 428, *a*, *b*).

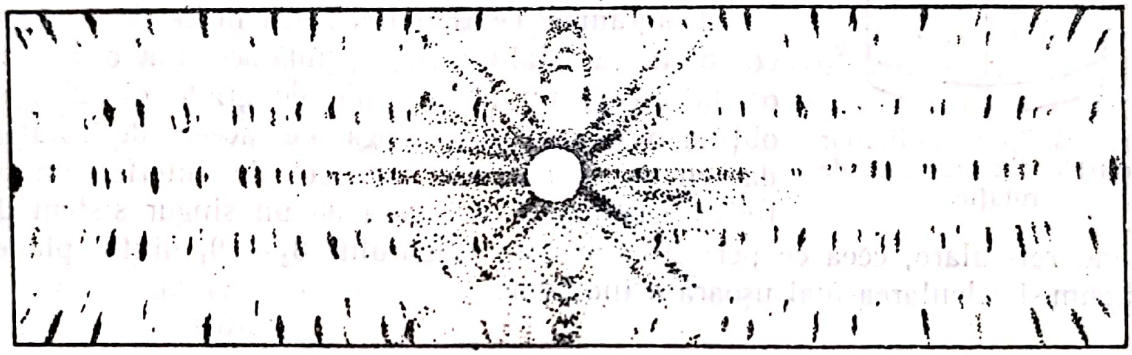
Dacă în locul planelor reticulare considerăm șirurile reticulare paralele cu axa de rotație Z și ne reamintim condițiile știute pentru obținerea unui efect de difracție — însumarea efectelor de difracție ale tuturor particulelor unui șir reticular și ale șirurilor reticulare între ele — ne putem explica ușor geneza diagramei de rotație. După cum am văzut mai înainte, razele difractate de un șir de atomi stau pe suprafețe conice determinate (spectre de ordinele 0, 1, 2...n) avînd șirul reticular ca axă și care se întretaie cu filmul cilindric după linii paralele cu linia ecuatorială corespunzătoare spectrului de ordinul 0 (fig. 429). Ținînd seama și de însumarea efectelor șirurilor reticulare paralele, deci a unei rețele plane, respectiv a întregii rețele tridimensionale, rezultă că vom avea efecte de difracție numai în direcții determinate, deci în anumite puncte ale liniilor orizontale de pe film, care corespund la intersecțiile a două, respectiv trei sisteme de conuri de raze difractate.

Metoda aceasta prezintă o oarecare asemănare cu metoda pulberilor. Într-adevăr, punctele impresionate ale diagramei de rotație se află la intersecția liniilor orizontale, menționate mai sus, cu liniile curbe ale diagramei Debye-Scherrer (v. fig. 428, *a*, *b*).

Scanned with OKEN Scanner



(*a*)



(*b*)

Fig. 428. Diagrama de rotaţie:
a — katophorit de la Ruschiţa; *b* — cuarţ.

Cu ajutorul diagramei de rotaţie, se obţine cu uşurinţă valoarea parametrului celulei în direcţia axei cristalului paralelă cu axul de rotaţie. Astfel parametrul *c* în direcţia axei cristalografice *Z* este dat de ecuaţia *:

$$\Delta = c \sin \mu = h_3 \lambda,$$

care dă diferenţa de drum (Δ) a razelor difractate de şirul reticular din direcţia *Z* (parametrul *c*) şi care se poate deduce din condiţia a 3-a a lui Laue, (v. p 383), dacă notăm $\gamma_0 = 90°$ şi $\gamma = 90° - \mu$, μ fiind identic cu unghiul, de difracţie χ (fig. 430).

Cunoscînd înălţimea *p* a liniei h_3 faţă de ecuator şi *R* raza camerei, putem calcula unghiul μ din formula $\text{tg}\ \mu = \frac{p}{R}$ (fig. 431).

Aşezînd succesiv cele trei direcţii cristalografice principale ale unui cristal în prelungirea axului de rotaţie, se obţin cu uşurinţă, din diagramele de rota-

* Identică cu condiţia de difracţie produsă de către doi atomi.

Scanned with OKEN Scanner

ție, valorile parametrilor fundamentali (a, b, c) și ai paralelipipedului elementar al rețelei cristalului, adică dimensiunile celulei, oricare ar fi sistemul cristalografic. Pentru aceasta nu este necesar să cunoaștem poziția precisă a petelor de interferență, ci numai ocul lor geometric, adică așezarea lor pe linii de spectre paralele. Pentru a afla și indicii planelor reflectoare corespunzătoare petelor de pe linia ecuatorială de spectre, se procedează în mod analog ca la calcularea unei debyeograme. Calculele se complică puțin pentru spectrele celorlalte linii.

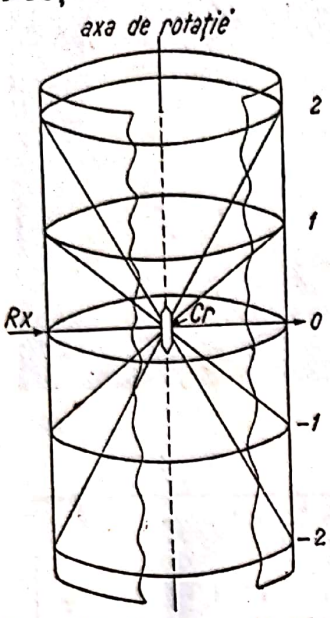


Fig. 429. Formarea liniilor spectrale din diagrama de rotație.

Pentru aceste măsurări este necesar să avem un cristal suficient de bine dezvoltat, pentru a-l putea orienta cu mijloacele cristalografice geometrice.

Diagramele de oscilație. Dacă în loc de o rotație completă a cristalului se imprimă acestuia o mișcare oscilatorie de un număr mic de grade (5—25°), se obține o diagramă analogă cu aceea de rotație, dar cu un număr mic de pete de interferență pe linii. Fiecare pată este dată de un singur sistem de plane reticulare, ceea ce permite stabilirea unghiului $\theta_2 - \theta_1$ dintre plane, precum și calcularea mai ușoară a indicilor.

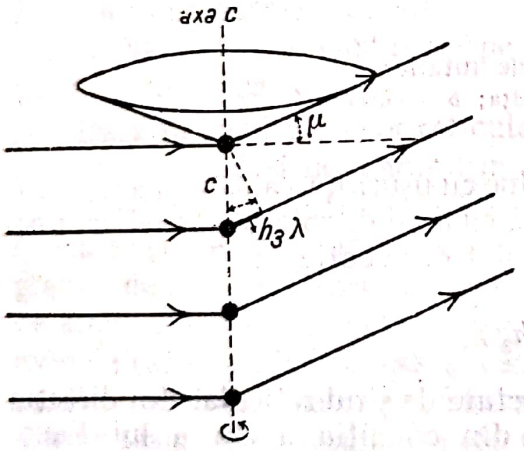


Fig. 430. Deducerea diferenței de drum a razelor difractate de un șir reticular în diagrama de rotație: $\Delta = c \sin \mu$.

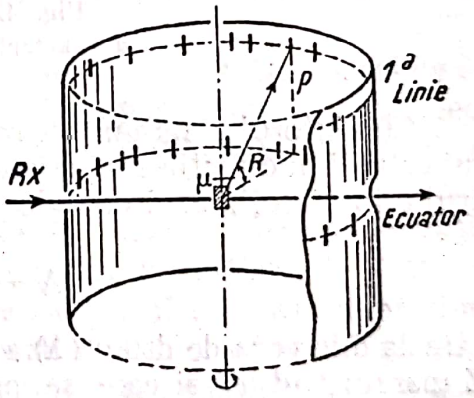


Fig. 431. Calcularea unghiului de difracție μ din formula $\operatorname{tg} \mu = \frac{p}{R}$.

O altă metodă constă în deplasarea simultană și coordonată a filmului cu cristalul, fie în jurul cristalului, fie în lungul axei de rotație (metoda roentgengoniometrică).

De asemenea se poate folosi și un film plan care se rotește în jurul normalei.

Scanned with OKEN Scanner

D. Determinarea structurii sării geme

Prima analiză structurală a unui cristal a fost făcută de fizicienii W. H. Bragg şi W.L. Bragg, cu ajutorul spectrometrului, la sarea gemă (NaCl), şi la silvină (KCl).

Se ştie că sarea gemă cristalizează în cuburi.

Se măsoară unghiurile $\theta_1 \cdot \theta_1'$ şi θ_1'' corespunzătoare reflexelor de primul ordin obţinute pe planele reticulare paralele cu feţele de cub (100), de dodecaedru romboidal (110) şi de octaedru (111):

θ_1, pe faţa (100): 5,9°

θ_1', pe faţa (110): 8,25°

θ_1'', pe faţa (111): 5,1°.

Din relaţiile Vulf-Bragg de tip $n\lambda = 2d \sin\theta_n$ pentru diversele feţe ale unui cristal, s-a dedus că raportul sinusurilor unghiurilor corespunzătoare la reflexele de acelaşi ordin este invers proporţional cu raportul echidistanţelor sistemelor de plane reticulare respective:

$$\frac{1}{d} : \frac{1}{d'} : \frac{1}{d''} = \sin\theta : \sin\theta' : \sin\theta''.$$

Introducînd valorile măsurate la sarea gemă, în partea a doua a acestei egalităţi se obţine:

$$\frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} = \sin 5{,}9° : \sin 8{,}25° : \sin 5{,}1° = 0{,}105 : 0{,}148 : 0{,}091.$$

Împărţind cu 0,105, rezultă rapoartele:

$$1 : 1{,}41 : 0{,}867 = 1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2}.$$

Măsurătorile făcute pe cristale de silvină au dat:

pe faţa (100).....5,22°

pe faţa (110).....7,3°

pe faţa (111).....9,05°.

Sinusurile unghiurilor corespunzătoare la reflexele de primul ordin sînt între ele în următoarele rapoarte:

$$0{,}0910 : 0{,}1272 : 0{,}1570 = 1 : 1{,}40 : 1{,}74 = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}.$$

Rămîne de stabilit cărui mod al reţelei cubice sau cărui paralelipiped elementar cubic (Bravais) corespund aceste rapoarte. În acest scop se calculează, pentru fiecare paralelipiped elementar cubic, rapoartele geometrice dintre echidistanţele planelor reticulare de cub (d_{100}), de dodecaedru romboidal (d_{110}) şi de octaedru (d_{111}) şi se compară cu rapoartele obţinute experimental.

Scanned with OKEN Scanner

a) În cazul unui *cub simplu* cu atomii aşezaţi în colţuri, distanţa între planele reticulare corespunzătoare feţelor de cub este chiar muchia cubului, $a = d_{100}$, care se ia egală cu unitatea (fig. 432).

Distanţa între planele reticulare corespunzătoare feţelor de dodecaedru romboidal este egală cu jumătatea diagonalei unei feţe de cub, deci:

$$d_{110} = \frac{1}{2} a\sqrt{2} = \frac{a}{\sqrt{2}};\ \text{luînd } a = 1,\ \text{rezultă } d_{110} = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Distanţa între planele reticulare paralele cu feţele de octaedru este egală cu a treia parte din diagonala cubului. Într-adevăr, într-un cub simplu există două plane reticulare perpendiculare pe cîte o axă A^3 şi care taie diagonalele cubului în trei părţi egale:

$$d_{111} = \frac{1}{3} a\sqrt{3} = \frac{a}{\sqrt{3}},\ \text{luînd } a = 1,\ \text{avem } d_{111} = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

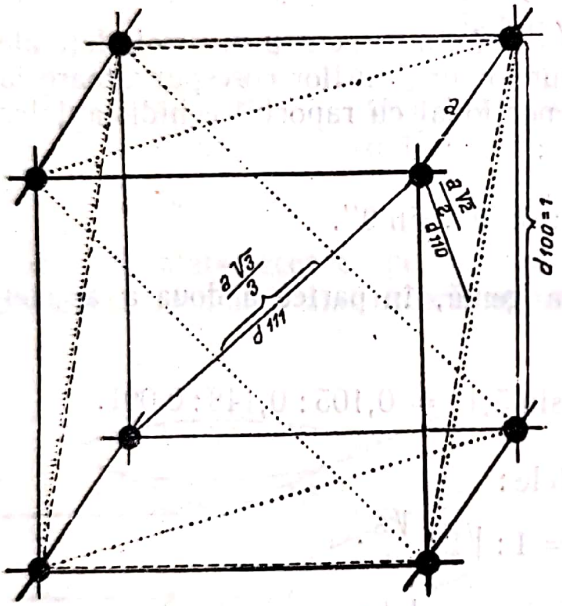


Fig. 432. Calcularea rapoartelor geometrice între echidistanţeleplanelor reticulare corespunzătoare feţelor de cub (—), dodecaedru romboidal (----) şi octaedru (.....) la reţeaua cubică simplă.

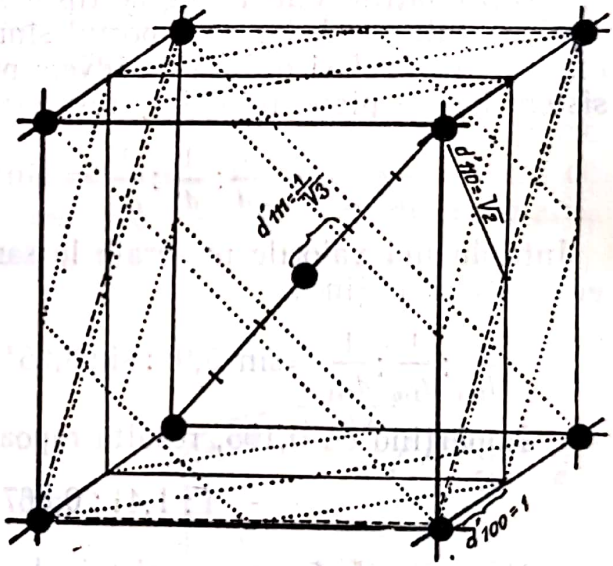


Fig. 433. Calcularea rapoartelor geometrice între echidistanţele planelor reticulare corespunzătoare feţelor de cub (—), dodecaedru romboidal (----) şi octaedru (.....) la reţeaua cubică cu interiorul centrat.

Rezultă că pentru cubul simplu avem următoarele rapoarte între distanţele reticulare corespunzătoare feţelor de cub, de dodecaedru romboidal şi de octaedru:

$$\frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}.$$

b) În cazul *cubului centrat intern*, planele reticulare corespunzătoare feţelor de cub sînt mai dese, din cauza atomului din centru (fig. 433). Astfel că d'_{100}, luat ca unitate, este jumătate din muchia cubului elementar. Distanţa planelor

Scanned with OKEN Scanner

reticulare corespunzătoare dodecaedrului romboidal este aceea de la cubul elementar, însă în raport cu d'_{100} a cubului centrat intern, luat ca unitate, distanța d'_{110} va fi dublă. În schimb, avînd un atom în centrul cubului, vom avea un plan reticular perpendicular pe axa A^3 prin centru, adică între planele reticulare perpendiculare pe axa A^3 de la cubul elementar. Distanța d'_{111} se înjumătățește, dar cum și d'_{100} a fost înjumătățit, raportul rămîne același ca la cubul simplu.

Prin urmare:

$$d'_{100} = \frac{a}{2} = 1;\ d'_{110} = \frac{a\sqrt{2}}{2} = \sqrt{2};\ d'_{111} = \frac{1}{2}\cdot\frac{a\sqrt{3}}{3} = \frac{1}{\sqrt{3}},$$

de unde:

$$\frac{1}{d'_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d'_{111}} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \sqrt{3}.$$

c) În cazul *cubului cu fețele centrate*, adică cu atomii așezați în colțurile cubului și în mijlocul fețelor de cub, afară de planele reticulare corespunzătoare fețelor cubului, mai există plane reticulare de același fel și paralele la jumătatea muchiilor cubului, corespunzătoare planelor de simetrie π, ca la cubul centrat intern (fig. 434). De asemenea și planele reticulare corespunzătoare fețelor de dodecaedru romboidal sînt de două ori mai dese. Raportul dintre distanțele acestor două sisteme de plane rămîne același ca la cubul elementar.

Planele reticulare corespunzătoare feței de octaedru au rămas aceleași ca la cubul elementar, distanța între ele este însă de două ori mai mare, în funcție de d''_{100} de la cubul cu fețele centrate, care este jumătatea lui d_{100} de la cubul elementar.

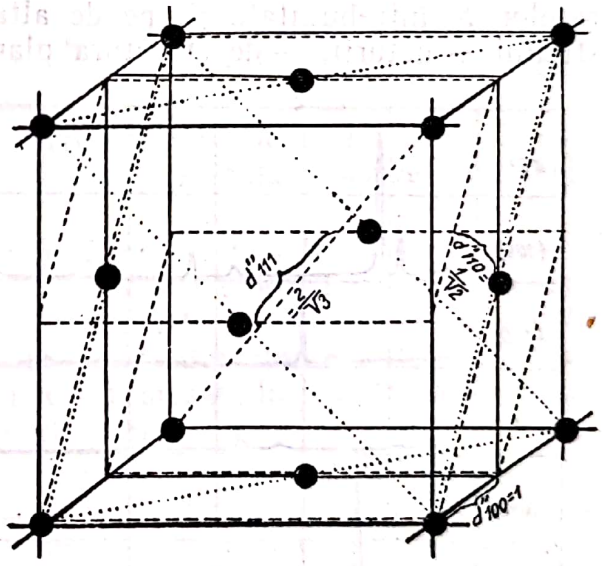


Fig. 434. Calcularea rapoartelor geometrice între echidistanțele planelor reticulare corespunzătoare fețelor de cub (—), dodecaedru romboidal (----) și octaedru (.....) la rețeaua cubică cu fețele centrate.

Avem deci:

d''_{100} = jumătate din muchia cubului elementar $= \frac{a}{2} = 1$;

$$d''_{110} = \frac{1}{4}a\sqrt{2} = \frac{1}{\sqrt{2}};$$

$$d''_{111} = \frac{1}{3}a\sqrt{3} = \frac{2}{\sqrt{3}},$$

deci:

$$\frac{1}{d''_{100}} : \frac{1}{d''_{110}} : \frac{1}{d''_{111}} = 1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2}.$$

Se observă că valorile obținute pe cale experimentală pentru NaCl sînt în aceleași rapoarte ca valorile deduse geometric din cubul cu fețele centrate.

Scanned with OKEN Scanner

De aici, concluzia că structura sării geme este aceea a unei reţele de cuburi cu feţele centrate.

În schimb, la clorura de potasiu, care prezintă caractere cristalografice atît de înrudite cu sarea gemă, încît trebuie să ne aşteptăm aprioric la aceeaşi structură, raportul valorilor obţinute pe cale experimentală este acelaşi ca la cubul simplu. Considerarea acestor rapoarte ar putea duce la concluzii eronate în ce priveşte structura clorurii de potasiu.

Această comportare, în aparenţă aberantă, se explică însă prin *considerarea structurii motivului cristalin* al celor două săruri.

Cunoscîndu-se modul reţelei cubice a sării geme, rămîne să se determine structura motivului, adică să se stabilească dacă nodurile reţelei sînt formate din molecule de NaCl sau din atomi, respectiv ioni de Na şi de Cl, precum şi care este modul de îmbinare a reţelelor diverselor particule constitutive.

Este o strînsă legătură între structura motivului cristalin şi intensitatea razelor difractate.

Studiindu-se *variaţia intensităţii spectrelor de diferite ordine* obţinute pe diverse sisteme de plane reticulare, s-a observat, în general, că intensitatea razelor difractate de un sistem de plane reticulare descreşte foarte repede de la reflexele de ordinul 1 la cele următoare, fiind aproximativ invers proporţională cu pătratul ordinului.

Se ştie că intensitatea reflexelor depinde, pe de o parte, de intensitatea razelor X întrebuinţate şi, pe de altă parte, — ceea ce interesează pentru studiul structurii, — de structura planelor reticulare considerate (densitate reticulară) şi de natura atomilor ce constituie aceste plane, fiind proporţională cu greutatea atomică a elementelor constitutive, mai exact cu numărul electronilor fiecărui atom.

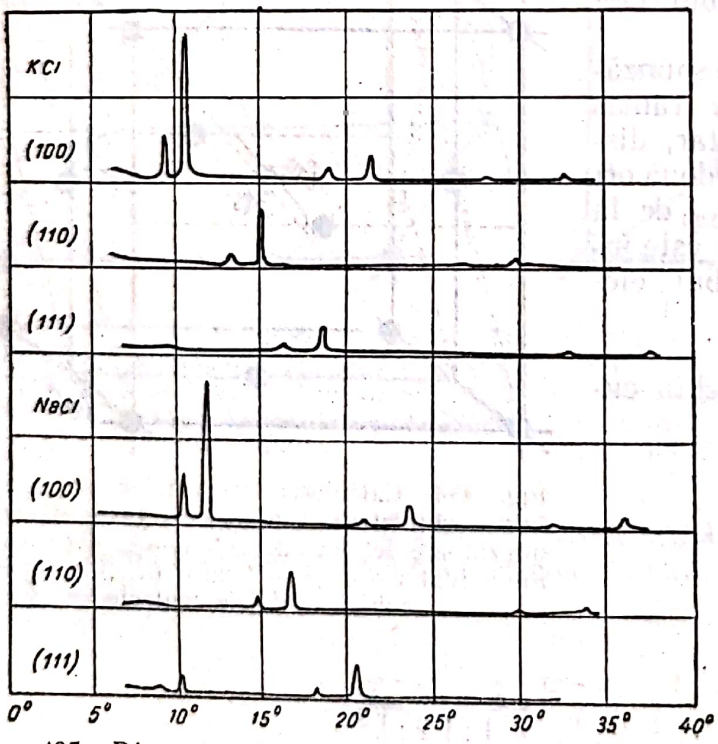


Fig. 435. Diagrama intensităţilor spectrelor de difracţie date de planele reticulare corespunzătoare feţelor de cub, dodecaedru romboidal şi octaedru ale clorurii de sodiu şi clorurii de potasiu.

Ţinînd seama de cele de mai sus şi comparînd diagramele intensităţilor spectrelor date de diferitele plane reticulare ale clorurii de sodiu şi ale clorurii de potasiu se observă că (fig. 435):

— atît la NaCl cît şi la KCl, intensitatea spectrelor date de planele reticulare (100) şi (110) scade în mod regulat cu creşterea ordinului spectrelor (cazul normal);

— spectrele date de planele (111) se comportă

diferit, intensităţi mici (NaCl) sau aproape anulate (KCl) alternînd cu intensităţi mari.

În tabela alăturată sînt trecute intensităţile reflexelor date de diversele plane reticulare ale NaCl şi poziţia corespunzătoare a camerei de ionizaţie (2θ), obţinute cu o anticatodă de paladiu ($\lambda = 0{,}576$ Å).

Faţa	Int.	$2\theta_1$	Int.	$2\theta_2$	Int.	$2\theta_3$	Int.	$2\theta_4$
(100)	100	11,8°	30	23,8°	7	36,2°	3	48,8°
(110)	100	16,5°	24	34°	7	52°	—	—
(111)	20	10,2°	100	20,6°	0	31,6°	6	42,5°

Aceste fapte de observaţie pot fi explicate dacă admitem că nodurile reţelei atît la NaCl cît şi la KCl şi la cristale, în general, sînt ocupate de atomi, şi nu de molecule. Dacă nodurile reţelelor sării geme şi silvinei ar fi constituite din molecule, toate planele reticulare ar fi la fel alcătuite, numai densitatea lor ar varia. În cazul acesta diagrama spectrelor date de planele (111) ar fi inexplicabilă. Admiţînd însă că nodurile reţelelor cristaline sînt ocupate de atomi, variaţia intensităţii reflexelor pe planele (111) îşi găseşte explicaţia în interferenţa undelor date de plane reticulare de constituţie diferită.

Intensitatea reflexelor depinzînd de greutatea atomică a elementului, planele reticulare formate din atomi de Cl (gr. at. 17) vor da reflexe mai puternice decît planele formate din atomi de Na (gr. at. 11) la NaCl, pe cînd la KCl, cei doi atomi constitutivi avînd greutăţi atomice apropiate (19, respectiv 17), spectrele celor două feluri de plane reticulare paralele cu (111) vor avea cam aceeaşi intensitate.

În relaţia Vulf-Bragg, $n\lambda = 2\,d \sin\theta$, d reprezintă echidistanţa planelor reticulare de aceeaşi natură, prin urmare, în cazul clorurii de sodiu, d este distanţa între două plane (111) consecutive formate numai din atomi de Na (respectiv de Cl). Celelalte plane formate numai din atomi de Cl (respectiv de Na) au o poziţie intermediară şi anume sînt situate la jumătatea distanţei între planele formate din celălalt fel de atomi.

Unda reflectată de primele două plane de Na (respectiv de Cl) va interfera cu unda reflectată de planul intermediar de Cl (respectiv de Na). Aceste două unde sînt în opoziţie de fază, deoarece pentru spectrul de ordinul 1 (un λ întreg pentru razele reflectate de planele de Na), diferenţa lor de fază este $1/2\lambda$ (planele de Cl fiind la jumătatea distanţei între planele de Na). Intensitatea reflexelor planelor de Na fiind diferită de aceea a planelor de Cl, vom avea ca rezultat al interferenţei negative un spectru de intensitate mică. Pentru spectrul de ordinul 2 cele două unde sînt în concordanţă de fază (diferenţa de drum fiind un λ întreg), iar intensitatea spectrului rezultat va fi mare. Aşa se explică de ce la NaCl spectrele de ordin nepereche date de planele (111) sînt slabe, iar spectrele de ordin pereche sînt mai intense.

La KCl puterea de reflexie a planelor de K şi a celor de Cl paralele cu (111) fiind cam aceeaşi, spectrele de ordin nepereche se vor anula.

Scanned with OKEN Scanner

Ținînd seama de cele de mai sus, s-a ajuns la concluzia că sarea gemă (NaCl) este formată din două rețele cubice cu fețele centrate, una a atomilor de Na și alta a atomilor de Cl, întrepătrunse în așa fel încît formează împreună o rețea cubică simplă (fig. 436).

În această structură, planele reticulare paralele cu fața de cub sînt formate din atomi de Na și din atomi de Cl în număr egal, de asemenea și planele paralele cu fața de dodecaedru romboidal. Puterea de difracție a acestor două feluri de plane este cam aceeași. Planele reticulare paralele cu fața de octaedru sînt constituite alternativ numai din atomi de Na și numai din atomi de Cl (fig. 437). Aceeași structură o are și silvina (KCl).

Cunoscîndu-se structura sării geme, rămîne să se determine și *parametrul paralelipipedului elementar* (muchia cubului cu fețele centrate), adică distanța cea mai mică dintre doi atomi identici. Acest parametru este egal cu dublul distanței planelor reticulare paralele cu fața de cub, deci:

$$a = 2d_{100} = \frac{\lambda}{\sin \theta_1}.$$

Dacă se folosește radiația K α produsă de o anticatodă de paladiu și se ia în considerare reflexul de ordinul 1 pe fața de cub a sării geme, se obține pentru d_{100} valoarea 2,814 Å, iar pentru latura cubului elementar valoarea $a = 5{,}628$ Å.

Cunoscînd structura sării geme, se poate determina latura cubului elementar și cu ajutorul numărului lui Avogadro. Cubul centrat pe fețe, care este paralelipipedul elementar al rețelei sării geme, este compus din opt cuburi simple care au în colțuri patru atomi de sodiu și patru atomi de clor. Latura acestui cub simplu este $d_{100} = 2{,}814$ Å, iar volumul lui $(d_{100})^3$ este egal cu patru optimi de atomi de sodiu plus patru optimi de atomi de clor, adică 1/2 atom de Na + 1/2 atom de Cl.

O moleculă întreagă de NaCl va ocupa deci volumul a doi cubi simpli, prin urmare $V_{\text{molec. NaCl}} = 2\,(d_{100})^3$.

Exprimînd acest volum în funcție de masa unei molecule (M) și de densitatea (D), se obține latura cubului simplu, adică echidistanța planelor reticulare paralele cu (100), extrăgînd rădăcina cubică:

$$2(d_{100})^3 = \frac{M}{D}, \text{ de unde: } d_{100} = \sqrt[3]{\frac{M}{2D}}.$$

Punînd M = greutatea moleculară înmulțită cu inversul numărului lui Avogadro $= 58{,}5 \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-24}$ gr și $D = 2{,}168$, avem:

$$d_{100} = \frac{58{,}5 \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-24}}{2 \cdot 2{,}168} \text{ cm}$$

sau

$$d_{100} = 2{,}814 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 2{,}814 \text{ Å}.$$

Exemplul sării geme este un caz mai simplu; pentru determinarea structurii altor corpuri ce cristalizează, de exemplu, în sistemele rombic, monoclinic sau triclinic, se cer calcule mult mai complicate.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

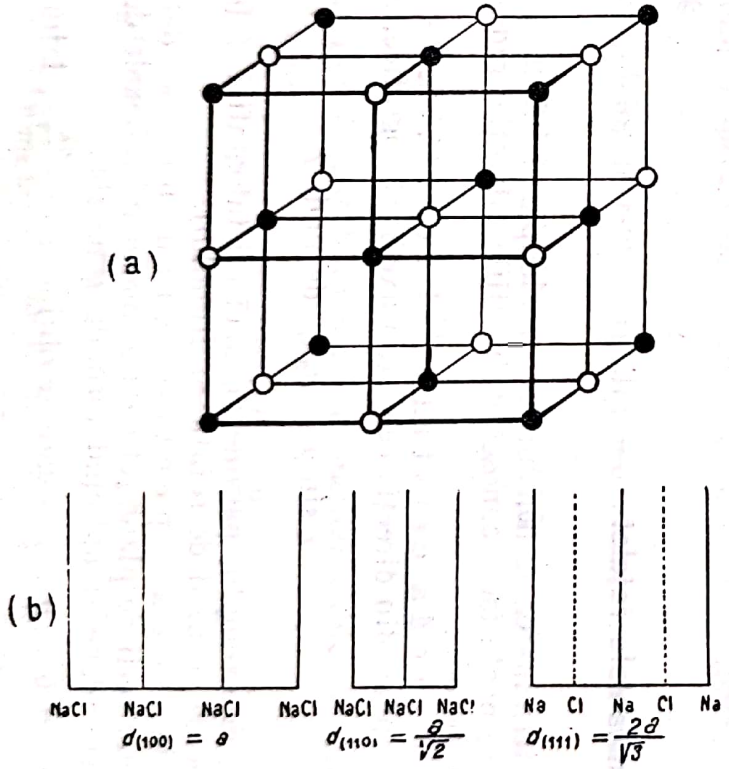


Fig. 436. Structura sării geme:
a — rețeaua; *b* — echidistanța planelor reticulare.

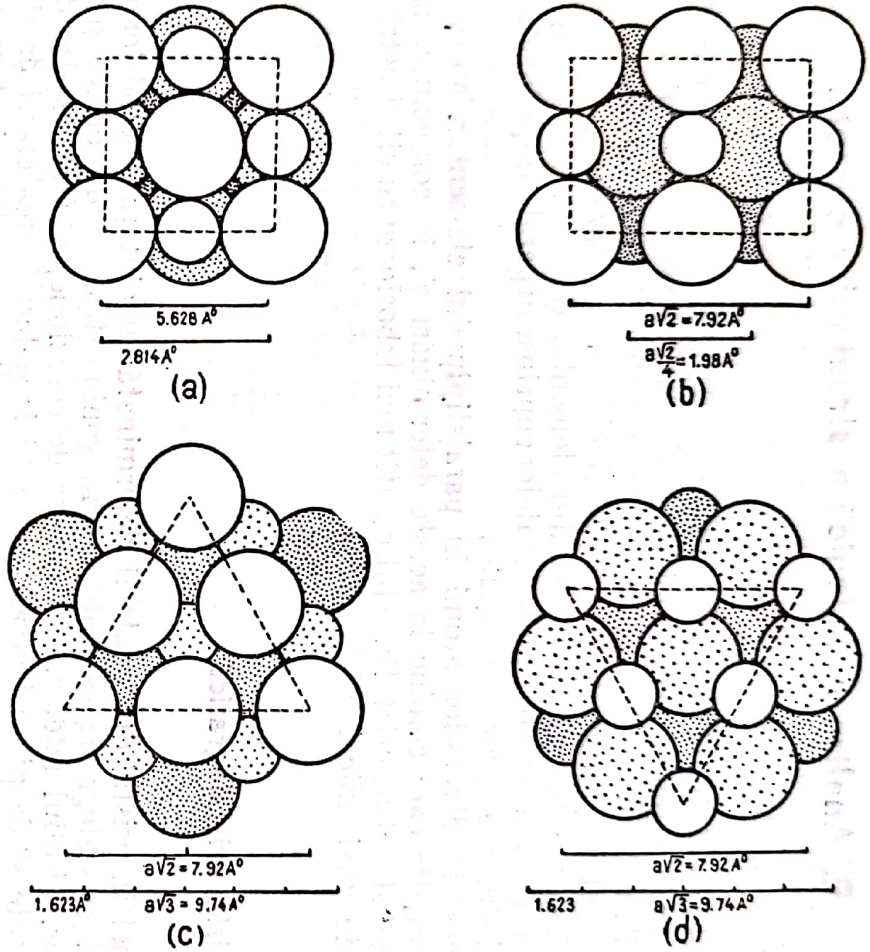


Fig. 437. Așezarea ionilor de sodiu și de clor în planele reticulare corespunzătoare fețelor:
a — de cub; *b* — de dodecaedru romboidal; *c*, *d* — de octaedru.

E. Analiza radiologică a structurilor cristaline

Structura internă a unei substanţe cristalizate nu prea complicate se poate determina cu ajutorul metodelor de analiză roentgenografică cunoscute astăzi. Pentru aceasta trebuie făcute următoarele determinări:

1) simetria cristalului: sistemul şi clasa cristalografică;
2) dimensiunile paralelipipedului elementar (constantele reţelei);
3) numărul atomilor sau moleculelor cuprinse în paralelipipedul elementar;
4) deducerea grupei spaţiale;
5) poziţia diverşilor atomi în paralelipipedul elementar.

Operaţiile care conduc la aceste determinări şi, în consecinţă, la rezolvarea unei structuri cristaline sînt cu atît mai laborioase cu cît simetria cristalului este mai mică.

1. Simetria cristalografică

Simetria cristalului poate fi determinată cu ajutorul metodelor clasice. Sistemul cristalografic se deduce prin goniometrie, studii optice şi studiul clivajelor. Studiul feţelor, al figurilor de coroziune, al fenomenelor de piroelectricitate şi de piezoelectricitate ajută la determinarea clasei de simetrie. De asemenea, pot fi folosite diagramele Láue, pentru o orientare generală asupra simetriei.

2. Constantele reţelei

Determinarea dimensiunilor paralelipipedului elementar, a constantelor reţelei se poate face cunoscînd direcţiile difracţiei radiaţiilor X, prin următoarele metode:

a) Metoda cristalului rotit. Se determină succesiv parametrii reţelei, din direcţia celor trei axe cristalografice, cu ajutorul formulei:

$$c \sin \mu = h_3 \lambda, \quad \text{de unde } c = \frac{h_3 \lambda}{\sin \mu},$$

c fiind, de exemplu, parametrul axei cristalografice Z (respectiv al direcţiei ce coincide cu axul de rotaţie al filmului).

b) Metoda spectrometrului. Se determină echidistanţa diverselor serii de plane reticulare, măsurînd reflexele de diferite ordine date de aceste plane şi aplicînd formula generală:

$2d \sin \theta = n \lambda$, din care se obţine $d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$, latura cubului elementar (v. exemplul cu sarea gemă, p. 428).

Scanned with OKEN Scanner

c) Metoda pulberilor. Se măsoară distanța $2r$ între două linii de interferență simetrice din debyeogramă, se calculează valoarea unghiului θ din formula $\theta = \frac{r}{R} \cdot \frac{90^\circ}{\pi}$, R fiind raza camerei (a filmului cilindric). Cunoscînd θ, putem calcula echidistanța planelor reticulare reflectoare și parametrii celulei, în funcție de indicii și de lungimea de undă a radiației X folosite, conform procedurii și formulelor expuse la pag. 412—413.

3. Numărul atomilor în paralelipipedul elementar

Numărul de atomi sau de molecule cuprinse în paralelipipedul elementar se determină cu ajutorul formulei:

$$\frac{V}{\frac{M}{D \cdot N}} = \frac{V \cdot D \cdot N}{M}.$$

în care:

V este volumul paralelipipedului elementar;
D — densitatea cristalului;
M — greutatea moleculară a compusului;
N — numărul lui Avogadro $(0{,}6023 \cdot 10^{24})$.

Numărul de atomi, respectiv de molecule trebuie să fie foarte aproape de un număr întreg.

Exemple:

a) Numărul moleculelor într-un paralelipiped elementar de sare gemă la care:

$$V = d^3 = (5{,}63\ \text{Å})^3 = 178 \cdot 10^{-24};\quad M = 58{,}5 \quad \text{și} \quad D = 2{,}16$$

este:

$$\text{nr.} = \frac{178 \cdot 10^{-24} \cdot 2{,}16 \cdot 0{,}6023 \cdot 10^{24}}{58{,}5} = 4 \text{ molecule.}$$

b) Numărul atomilor în paralelipipedul elementar cubic de Al, la care:

$$d = 4{,}05\ \text{Å};\quad M = 27;\quad D = 2{,}7$$

este:

$$\text{nr.} = \frac{(4{,}05)^3 \cdot 10^{-24} \cdot 2{,}7 \cdot 0{,}6023 \cdot 10^{24}}{27} = 4 \text{ atomi.}$$

Paralelipipedul elementar cubic de Al avînd 4 atomi este un cub cu fețele centrate.

Scanned with OKEN Scanner

4. Deducerea grupei spaţiale

Deducerea grupei spaţiale se face prin determinarea grupei de translaţie (tipul paralelipipedului elementar) şi prin stabilirea felului axelor de simetrie şi al planelor de simetrie ale cristalului, pe baza studiului statistic al extincţiilor sistematice (legile de extincţie).

a. Determinarea grupei de translaţie (a tipului reţelei Bravais)

La o reţea simplă (primitivă, P), toate planele reticulare dau reflexe în direcţiile şi condiţiile date de relaţia Vulf-Bragg, respectiv ecuaţiile lui Laue; nu prezintă deci extincţii, diferenţa de fază dintre două puncte distanţate de lungimea a, respectiv b şi c pe cele trei şiruri reticulare conjugate (X, Y şi Z) fiind un număr întreg h, respectiv k şi l de perioade (λ).

La o reţea centrată sau la o structură constituită din întrepătrunderea mai multor reţele atomice, o parte din reflexe pot fi anulate (extincţie), din cauză că efectele diferitelor reţele atomice (respectiv ale planelor reticulare intermediare) pot fi, în anumite direcţii, în discordanţă de fază (număr nepereche de jumătăţi de perioadă).

Din studiul sistematic al acestor extincţii se pot trage concluzii asupra modului reţelei (cu interiorul centrat, I; cu feţele centrate, F, sau cu bazele centrate, C) şi asupra caracterului planelor de simetrie, respectiv axelor de simetrie ale cristalului, ceea ce ne permite să se deducă grupa spaţială.

Astfel:

a) Într-o reţea cu interiorul centrat (I), reflexele (hkl) cu suma $h + k + l$ nepereche sînt stinse, iar reflexele cu suma indicilor pereche sînt pozitive. Într-adevăr, la o reţea cu interiorul centrat (I), formată din întrepătrunderea a două reţele simple deplasate (printr-o translaţie) cu cîte o jumătate din latura celulei în direcţia celor trei axe cristalografice, diferenţa de fază dintre undele difractate de atomii din originea celulelor [[000]] şi de atomii din centrul celulelor $\left[\left[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right]\right]$ este $(h/2 + k/2 + l/2)\,\lambda = (h + k + l)\,\lambda/2$.

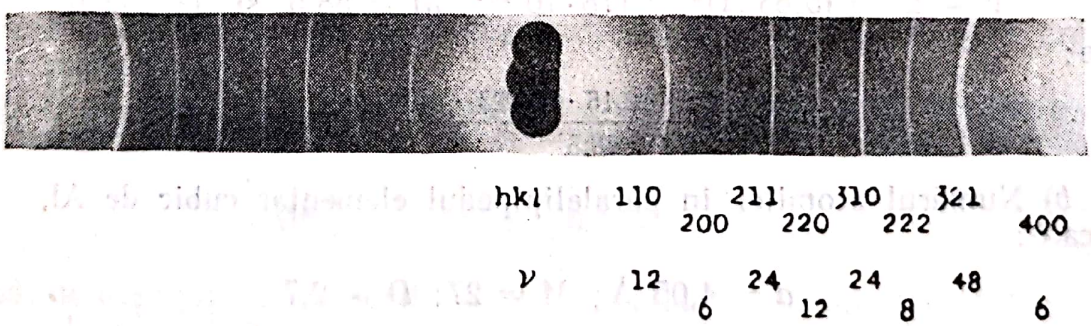


Fig. 438. Debyeograma unei reţele cubice cu interiorul centrat (wolfram). Reflexele date de planele reticulare cu suma indicilor nepereche sînt anulate.

Dacă suma $h + k + l$ este nepereche, de exemplu 100, 111 etc., jumătatea ei nefiind un număr întreg de perioade, spectrele corespunzătoare vor fi stinse.

Vor apărea reflexe numai în cazul $h + k + l = 2n$, de exemplu la planele 110, 200 etc., cum rezultă din debyeograma reprezentată în figura 438.

Scanned with OKEN Scanner

b) La o rețea cu fețele centrate, reflexele (*hkl*), ale căror indici sînt parte pereche, parte nepereche, sînt stinse, iar reflexele cu indicii toți nepereche sau toți pereche sînt pozitive.

O rețea cu fețele centrate este o rețea multiplă, cvadruplu primitivă, adică formată din patru rețele întrepătrunse deplasate fiecare cu jumătate din diagonala unei fețe, respectiv cu cîte 1/2 din doi parametri ai celulei, avînd atomii în pozițiile:

$$000,\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}0,\ \frac{1}{2}0\frac{1}{2}\ \text{și}\ 0\frac{1}{2}\frac{1}{2},$$

de unde rezultă următoarele diferențe de fază, între undele difractate de cele patru rețele întrepătrunse:

$$0,\quad (h+k)/2,\quad (h+l)/2\quad \text{și}\quad (k+l)/2.$$

Dacă toți indicii *hkl* au valori fie pereche, fie nepereche, cele patru unde difractate de egală amplitudine de cei patru atomi ai celulei se vor însuma, fiind în concordanță de fază, iar dacă indicii sînt parte pereche, parte nepereche (de exemplu 112), undele a două rețele vor fi în discordanță de fază cu undele altor două și vor fi anulate (fig. 439).

c) Într-o rețea cu bazele centrate (*C*), fețele (*hkl*) la care suma indicilor $h + k$ este nepereche, nu vor da reflexe: vor apărea numai reflexele cu suma $h + k$ pereche.

d) La rețelele romboedrice (*R*), reflexele cu $h - k + l$ sau $-h + k + l$ diferite de $3n$ vor fi stinse.

Regulile de mai sus se aplică pentru aflarea tipului de rețea Bravais a unei structuri cristaline. Ele se numesc *legile generale de extincție* și ne permit să descifrăm structurile complicate și să determinăm rețelele Bravais întrepătrunse din care sînt formate, aplicînd fiecăreia legea de extincție corespunzătoare.

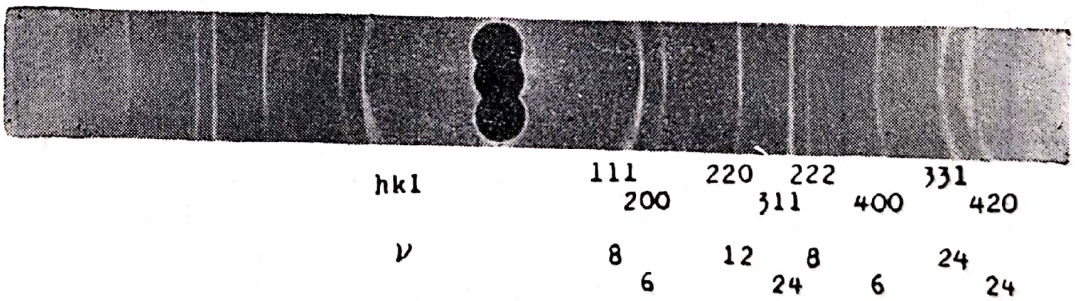


Fig. 439. Debyeograma unei rețele cubice cu fețele centrate (cupru). Reflexele date de planele reticulare cu indici amestecați (pereche și nepereche) sînt anulate.

Astfel, în structura clorurii de sodiu apar două rețele cu fețele centrate, una de clor și una de sodiu, întrepătrunse la jumătatea diagonalei spațiale a cubului. Rețelele cu fețele centrate dau numai reflexe cu indicii neamestecați (perechi sau neperechi). Structura NaCl fiind formată din două rețele, una centrînd interiorul celeilalte reflexele a căror sumă $h + k + l$ este

Scanned with OKEN Scanner

un număr pereche de jumătăţi de undă se vor însuma, iar cele cu $h + k + l = (2n + 1)$ vor fi în discordanţă de fază, intensităţile reflexelor vor fi deci slăbite (v. p 432), avînd în vedere structurile diferite ale învelişurilor electronice ale ionilor de sodiu şi de clor.

b. Determinarea elementelor de simetrie ale motivului cristalin

Pentru deducerea grupei spaţiale se cere o analiză sistematică a extincţiilor pe seriile de plane reticulare perpendiculare pe axele de simetrie (legile de extincţie seriale) sau pe seriile de plane reticulare din zonele perpendiculare pe planele de simetrie ale cristalului (legile de extincţie zonale). Aceasta ne lămureşte asupra felului axelor de simetrie şi a planelor de simetrie ale cristalului, detectîndu-se axele elicoidale şi planele de simetrie cu alunecare. Acestea *sînt legile speciale de extincţie.*

A x e l e e l i c o i d a l e. Spre deosebire de axele de simetrie ale formei poliedrice, care nu prezintă extincţii ale reflexelor date de planele bazale, axele elicoidale pot fi recunoscute prin urmărirea extincţiilor sistematice ale reflexelor planelor reticulare perpendiculare pe direcţia axelor (reflexele bazale). Astfel:

La o *dielicogiră* 2_1 reflexele (001) cu l nepereche ($l \neq 2n$) date de planele bazale sînt anulate, atomii distanţaţi la 1/2 din parametrul c fiind în opoziţie de fază pentru reflexele de ordin nepereche. Apar numai reflexele de ordin pereche ($l = 2n$). Aceeaşi regulă se aplică şi la axele neutre 4_2 şi 6_3 (v. fig. 135 şi 136 şi tabela 5).

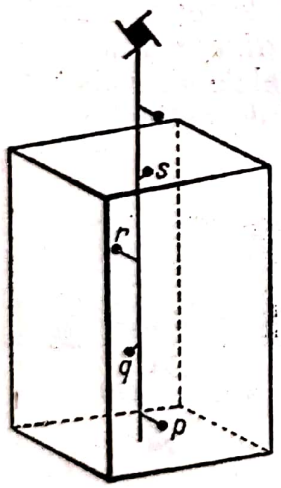


Fig. 440. Celulă pătratică cu tetraelicogiră 4_1. Toate reflexele (00l) cu l diferit de $4n$ sînt anulate.

La o *tetraelicogiră* 4_1 atomii sînt distanţaţi în direcţia axei Z cîte 1/4 din parametrul c. Pentru reflexele (001), undele difractate de atomii distanţaţi la 1/2 din parametrul c vor fi în opoziţie de fază şi vor fi anulate (p cu r şi q cu s în fig. 440). Tot astfel şi reflexele de ordinul 2 (002) sînt anulate, atomii distanţaţi la 1/4 $l = 1/2$ fiind în opoziţie de fază (p cu q şi r cu s). Numai reflexele (001) cu $l = 4n$ sînt pozitive, toţi atomii din direcţia axei fiind în concordanţă de fază. Aceeaşi regulă se aplică şi axei 4_3.

La *trielicogire* (3_1 şi 3_2) apar numai reflexele (001) cu $l = 3n$, toate celelalte fiind stinse. Aceeaşi lege se aplică şi axelor 6_2 şi 6_4 pentru reflexele (0001).

La *hexaelicogirele* 6_1 şi 6_5, cu componenta 1/6, reflexele (0001) cu $l = 6n$ sînt pozitive, restul reflexelor sînt anulate.

P l a n e l e d e s i m e t r i e c u a l u n e c a r e se caracterizează prin extincţii sistematice pe planele cuprinse în zona perpendiculară pe ele, spre deosebire de planele de simetrie simple (m), care nu dau naştere la extincţii.

Scanned with OKEN Scanner

Planele de simetrie cu alunecare (100). Se urmăresc reflexele planelor reticulare din zona [100]. Pentru componenta de translație $b_{0/2}$, simetricul unui atom p de coordonate x, y, z se va afla în poziția $(\bar{x}, y + 1/2\ b_0, z)$. Între undele difractate de atomii p și q pe plane de tip hkl se stabilește o diferență de fază:

$$\varphi = 2x\,h + \frac{1}{2}k.$$

Vor apărea extincții numai pentru reflexele $0kl$, în cazul cînd k este nepereche.

Asemenea pentru componenta $c_{0/2}$, reflexele $0kl$ cu l nepereche sînt stinse.

În cazul unei translații $b_{0/2} + c_{0/2}$, poziția simetricului unui atom este $\bar{x}$, $y + \frac{1}{2}b_0$, $z + \frac{1}{2}c_0$, iar diferența de fază devine: $\varphi = 2x\,h + \frac{1}{2}(k + l)$, iar condiția pentru extincție este $h = 0$; $k + l =$ nepereche.

Pentru translațiile $\frac{1}{4}b_0 + \frac{1}{4}c_0$, condițiile pentru extincții sînt $h = 0$, $k + l \neq 4n$.

Planele de simetrie cu alunecare (010). Reflexele din zona [010] în mod analog vor fi stinse pentru $k = 0$ și h $\left(\text{componenta } \frac{a_0}{2}\right)$, respectiv l $\left(\text{componenta } \frac{c_0}{2}\right)$ sau $h + l$ $\left(\text{componenta } \frac{a_0}{2} + \frac{c_0}{2}\right)$ neperechi, iar în cazul translației $a_0/4 + c_0/4$, $h + l \neq 4n$.

Planele de simetrie cu alunecare (001). Vor apărea extincții sistematice la reflexele $hk0$, cu h, respectiv k sau $h + k$ neperechi în cazul translațiilor $a_0/2$, respectiv $b_0/2$ sau $\frac{a_0}{2} + \frac{b_0}{2}$. Pentru translațiile $\frac{a_0}{4} + \frac{b_0}{4}$ extincția este condiționată de $l = 0$ și $h + k \neq 4n$.

5. Poziția atomilor în paralelipipedul elementar

După ce s-a determinat numărul de atomi, respectiv de molecule cuprinse în paralelipipedul elementar și după ce s-a dedus grupa spațială corespunzătoare, rămîne să se precizeze locul în paralelipipedul elementar ocupat de fiecare fel de atom. Pentru aceasta trebuie să se cunoască *intensitatea* unui număr cît mai mare de reflexe hkl, care depinde de structura motivului cristalin, adică de felul particulelor constitutive.

Intensitatea reflexelor unei celule este strîns legată de amplitudinea undei difractate de toți atomii celulei, denumită factorul (amplitudinea) de structură, F_{hkl} (sau S) și de frecvența planelor reticulare echivalente corespunzătoare fețelor de același fel ale cristalului, care se notează cu ν.

Intensitatea reflexelor este proporțională cu pătratul amplitudinii și cu frecvența fețelor:

$$I = (F_{hkl})^2 \cdot \nu.$$

Scanned with OKEN Scanner

Amplitudinea de structură (F_{hkl}) rezultă din însumarea amplitudinilor undelor dispersate de fiecare fel de atom în parte (f), care sînt funcţie de numărul de electroni corespunzători fiecărui atom. De exemplu, în structura NaCl, formată din întrepătrunderea a patru reţele simple de Na şi patru reţele simple de Cl, se deosebesc următoarele cazuri: la reflexele *hkl* cu indici amestecaţi $F_{hkl} = 0$, extincţie; la reflexele cu indici pereche $F_{hkl} = 4\ (f\mathrm{Na}^+ + f\mathrm{Cl}^-)$, reflexe puternice; la reflexele cu indici nepereche $F_{hkl} = 4\ (f\mathrm{Na}^+ - f\mathrm{Cl}^-)$, reflexe slabe.

Frecvenţa ν corespunde cu numărul feţelor de acelaşi fel (cub 6, octaedru 8, dodecaedru 12, trapezoedru 24 etc.), care au în pulberea cristalină aceleaşi probabilităţi de a fi într-o poziţie favorabilă, de a da un efect de difracţie pozitiv, de unde rezultă că intensitatea liniilor de interferenţă a diagramei pulberilor va fi proporţională cu numărul feţelor ν.

În căutarea poziţiei atomilor se ţine seama de posibilităţile pe care le oferă simetria grupei spaţiale respective. Variind sistematic aceste poziţii în domeniile posibile, se calculează, din factorul de structură, intensităţile reflexelor corespunzătoare diferitelor coordonate ale atomului, alegîndu-se acele poziţii pentru care intensităţile observate coincid cel mai bine cu intensităţile calculate.

În locul acestei metode de tatonări, s-au preconizat alte metode mai directe, ce se bazează pe analiza Fourier a rezultatelor măsurărilor tuturor intensităţilor reflexelor date de diferitele plane reticulare ale cristalului. În felul acesta s-a putut determina repartiţia sarcinilor electrice în reţea, adică a densităţii electronilor, care au permis precizarea poziţiei atomilor în punctele cu densitate maximă. Rezultatele acestei analize se reprezintă în diagrame care redau curbele de egală densitate de electroni asemănătoare cu izohipsele unei hărţi topografice. Aceste proiecţii permit şi o caracterizare a felului de legătură între particulele constitutive ale reţelei, în consecinţă şi o precizare a naturii acestor particule (atomi, ioni etc.) (v. p 457).

Aceste operaţii necesită dezvoltări matematice foarte laborioase.

APLICAŢII

Aplicaţiile roentgenografice în domeniul cristalografiei sînt foarte numeroase.

Pentru determinarea şi caracterizarea mineralelor şi a produselor sintetice cristalizate se întrebuinţează astăzi, în mod curent, metodele roentgenografice, descrise mai sus, o dată cu metodele goniometrice, optice şi chimice.

Unele aplicaţii ale metodelor radiocristalografice pot înlocui chiar o analiză chimică, în laborator.

a) *Determinarea mărimii particulelor şi deosebirea între starea cristalină şi starea amorfă.* Prin întrebuinţarea metodelor roentgenografice se pot cerceta particule submicroscopice pînă la dimensiuni de 10^{-5} cm şi chiar mai mici.

Din considerarea liniilor de interferenţă ale unei diagrame Debye-Scherrer se trag concluzii asupra mărimii particulelor cristaline. La dimensiuni de 10^{-3} cm liniile apar formate dintr-un şir de reflexe izolate; la 10^{-4} cm curbele spectrale sînt omogene.

Scanned with OKEN Scanner

Cu cît particulele sînt mai mici, cu atît liniile spectrale ale diagramei Debye-Scherrer sînt mai puțin precise și încep să se îngroașe (10^{-5} cm), pierzînd din claritate, pînă devin aproape șterse (10^{-7} cm). În acest moment ele corespund stării de dispersie coloidală și stării amorfe.

O determinare cantitativă se poate face prin descifrarea debyeogramei, măsurînd jumătatea distanței liniilor corespunzătoare unui con de raze difractate și aplicînd formulele cunoscute.

Este interesant de subliniat că multe substanțe considerate a fi amorfe, ca de exemplu unii coloizi, unele sorturi de cărbuni foarte fini și unii oxizi, ca de exemplu limonitul, s-au dovedit a fi criptocristaline, pe baza debyeogramei lor, care se aseamănă cu aceea a unor substanțe cristalizate, avînd liniile spectrale foarte subțiri.

Diagrama Debye-Scherrer a substanțelor amorfe este caracteristică, fiind formată din benzi difuze neprecise.

Așa, de exemplu, în diagrama unei sticle de SiO_2 se remarcă una sau cîteva benzi de difracție inelare, corespunzînd la unghiuri de difracție relativ mici (fig. 441, *a*). În schimb, diagrama cristobalitului (modificația cubică a SiO_2) este formată din linii spectrale în formă de inele subțiri (fig. 441, *b*), din care cea mai intensă corespunde inelului difuz cel mai pronunțat din diagrama sticlei, de unde concluzia că distanța dintre particulele constitutive ale celor două stări de agregare ale SiO_2 ar fi cam aceeași.

b) *Cercetări roentgenografice asupra texturilor corpurilor solide policristaline*. O pulbere de cristale cu toate orientările posibile în spațiu ale particulelor componente produce o diagramă Debye-Scherrer cu curbe de interferențe înnegrite în mod egal.

Debyeograma unui corp policristalin reglat, ca de exemplu un fir de cupru tras, prezintă linii curbe local întărite sau subțiate, dînd un aspect de diagramă de rotație (fig. 442, *a*). Aceasta arată că, prin efortul de tracțiune, cristalitele metalului s-au orientat cu o axă cristalografică mai mult sau mai puțin paralel cu direcția sîrmei. Subțiind prin coroziune firul de

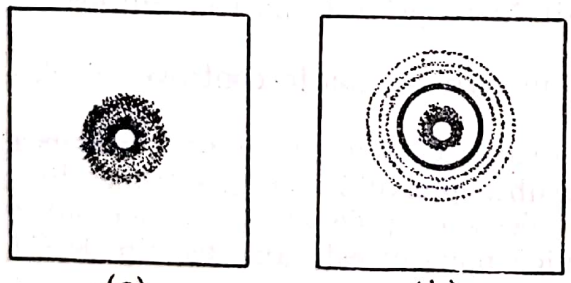


Fig. 441. Debyeogramele:
a — sticlei; *b* — cristobalitului.

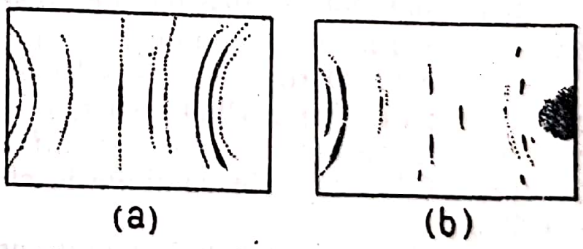


Fig. 442. Debyeograma unui fir de cupru supus unui efort de tracțiune:
a — necorodat, grosimea de 1,75 mm; *b* — după coroziune, grosimea de 0,4 mm.

cupru și supunîndu-l radiațiilor X, se obține o diagramă asemănătoare diagramelor date de cristalele cu textură fibroasă, ceea ce dovedește că, în interior, orientarea structurii este mai pronunțată (fig. 442, *b*).

Cu ajutorul diagramei Debye-Scherrer se poate spune dacă un metal are rețeaua deranjată sau nu prin prelucrare la rece. Prin deranjarea rețelei se

Scanned with OKEN Scanner

obţin linii groase şi difuze în diagramă. Prin încălzire treptată metalul recristalizează, ceea ce se trădează în diagramă prin linii subţiri şi trase net.

Cercetarea texturilor prin metode roentgenografice se aplică atît la produsele metalurgice cît şi la fibre naturale anorganice şi organice şi chiar la studiul rocilor.

c) *Cercetarea deformaţiilor reticulare la cristale.* Cu ajutorul interferenţei razelor X se pot recunoaşte abaterile unei reţele cristaline de la tipul ideal.

Aşa, de exemplu, dilatările termice, deformaţiile elastice omogene care provoacă tensiuni interne, schimbările de constante reticulare prin introducerea în reţea a unor atomi străini (cristale mixte) se trădează prin deplasarea mai mare sau mai mică a curbelor de interferenţă. Se pot măsura astfel schimbări în constantele reticulare de 0,01%.

Liniile de interferenţă pot fi dedublate, dacă constantele reticulare variază discontinuu între diferitele părţi ale cristalului (dezamestecuri, solicitări elastice inegale).

Prin deranjări neomogene ale reţelei, cu schimbări lente sau repezi ale parametrilor reţelei, se obţin linii spectrale îngroşate. Acelaşi efect îl dau şi particulele submicroscopice (10^{-5} cm).

Un cristal cu structură de mozaic va da reflexe cu intensităţi mult mai mari decît un cristal omogen.

d) *Deosebirea între amestec, combinaţie şi cristal mixt* se poate face cu destul succes cu ajutorul diagramelor Debye-Scherrer.

Într-adevăr, în diagrama unui amestec pot fi recunoscute curbele fiecărei substanţe cristaline izolate, pe cînd diagrama unei combinaţii este diferită de aceea a componentelor ei.

Foarte importantă este aplicarea metodei la aliaje, pentru recunoaşterea structurii şi a compoziţiei lor.

e) *Identificarea mineralelor şi a diverselor combinaţii chimice.* Pentru determinarea unui mineral se compară roentgenograma dată de mineral cu aceea a unui cristal cunoscut. În general, două substanţe sînt identice dacă sistemele lor de interferenţe se suprapun atît în ce priveşte poziţia liniilor cît şi intensitatea lor.

Prin metodele radiocristalografice s-au rezolvat multe controverse relative la natura unor compuşi chimici.

Astfel: Cu_2O roşu se deosebeşte de Cu_2O galben numai prin mărimea cristalelor; în schimb PbO roşu şi PbO galben prezintă roentgenograme diferite, deci corespund la două modificări deosebite; de asemenea s-a putut dovedi că Cd_2O nu este combinaţie chimică nouă ci este amestec fin de Cd şi CdO.

f) *Analiza mineralogică a unui praf sau a unei roci.* O aplicaţie foarte interesantă a metodei pulberilor este aceea a analizei mineralogice a unui praf sau a unei roci foarte fine, unde microscopul polarizant nu mai poate oferi servicii. Această metodă se aplică mai ales la studiul argilelor şi al solurilor, pentru recunoaşterea mineralelor ce intră în compoziţia coloizilor din sol.

Se fac, în prealabil, colecţii de roentgenograme ale mineralelor curate a căror prezenţă în sol este bănuită şi se compară cu diagrama Debye-Scherrer a solului considerat. Astfel, se poate determina într-un sol roşu, ale cărui

Scanned with OKEN Scanner

particule au dimensiuni sub 1 micron, prezența montmorillonitului, limonitului, muscovitului și dickitului, ceea ce pe cale chimică n-ar fi reușit.

g) *Analiza spectrală cu radiații* X. Se determină lungimea de undă a unei radiații X prin reflexie pe un cristal cu *d* cunoscut. Din cunoașterea lungimii de undă a radiației se poate identifica atomul care a emis-o. Această metodă are aplicații mai ales la pămînturile rare, a căror analiză chimică este anevoioasă. Se pot obține chiar rezultate cantitative.

Afară de cele expuse mai sus, se mai cunosc aplicații foarte numeroase în diverse domenii: studiul cauciucului, al diverselor fibre animale și vegetale, al texturilor metalice, deosebirea perlelor naturale de perlele artificiale etc.

Scanned with OKEN Scanner

Cristalochimia

Obiectul cristalochimiei

Cristalochimia se ocupă cu cercetarea relaţiilor dintre compoziţia chimică a unei substanţe cristalizate şi structura sa internă, stabilind legile de aşezare în spaţiu a atomilor constitutivi şi contribuie la deducerea relaţiilor între structura internă, forma externă şi proprietăţile fizico-chimice ale ei.

O dată cu dezvoltarea studiilor asupra cristalelor şi a cercetărilor chimice, încă de la începutul secolului trecut, s-a pus problema în ce măsură compoziţia chimică a unei substanţe cristaline poate să dea indicaţii pentru cunoaşterea structurii ei interne.

Ideea fundamentală care a stat la baza dezvoltării cristalochimiei a fost legea enunţată de R. J. Haüy, după care fiecărei substanţe chimice îi corespunde o grupă caracteristică de forme cristalografice. Încercînd să explice legea raţionalităţii rapoartelor parametrilor, descoperită de el, Haüy formulează teoria constituţiei cristalelor din molecule integrante ale căror forme şi dimensiuni depind de natura substanţei cristalului. În felul acesta, prin legea lui Haüy s-au postulat pentru prima oară relaţiile dintre compoziţia chimică, forma exterioară şi implicit structura unei substanţe cristalizate.

Descoperirea ulterioară de către E. Mitscherlich a două importante fenomene cristalochimice, izomorfismul şi polimorfismul, au adus o nouă contribuţie la cunoaşterea relaţiilor dintre compoziţia chimică şi morfologia cristalelor. Cercetările făcute de acesta asupra cristalelor de KH_2PO_4, KH_2AsO_4 şi $NH_4H_2PO_4$ au arătat că unele substanţe chimiceşte diferite, dar cu constituţie analogă, pot prezenta forme cristalografice asemănătoare (în cazul acesta tetragonale), fenomen ce a fost denumit izomorfism (1819).

S-a observat de asemenea că unele substanţe izomorfe pot forma cristale mixte.

Studiul izomorfismului a arătat că, pentru explicarea constituţiei analoge a substanţelor izomorfe, mai importantă decît analogia compoziţiei chimice este egalitatea volumului molecular al particulelor constitutive, adică a dimensiunilor lor (Kopp, 1840).

O contribuţie importantă la cunoaşterea relaţiilor între constituţia chimică şi forma externă, respectiv proprietăţile fizice ale unor substanţe cristalizate a adus-o L. Pasteur, prin descoperirea formelor cristaline enantiomorfe stîngi şi drepte a acizilor tartrici, corespunzătoare unui aranjament

Scanned with OKEN Scanner

atomic enantiomorf în moleculele acizilor respectivi, care explică activitatea optică diferită a lor (v. p. 318).

De asemenea trebuie menţionată opera lui P. Groth, *Chemische Kristallographie*, în care s-au strîns toate datele de măsurări cristalografice asupra substanţelor organice şi anorganice făcute de numeroşi cercetători în secolul trecut şi începutul secolului nostru.

Cristalochimia a luat un avînt deosebit abia după descoperirea fenomenului difracţiei radiaţiilor X prin cristale, de către M. v. Laue (1912), care a condus la dezvoltarea unei noi discipline cristalografice — radiocristalografia, cu mari posibilităţi pentru descifrarea structurilor cristaline.

În acest moment, problema principală a cristalochimiei a devenit stabilirea structurii intime a corpurilor cristalizate pe baza determinării dimensiunilor paralelipipedului elementar, a precizării poziţiei atomilor în reţea, precum şi a fixării clasei de simetrie şi a grupei spaţiale corespunzătoare. S-a ajuns aşa de departe, încît cunoscîndu-se însuşirile atomilor constitutivi să se poată prevedea structura cristalină corespunzătoare unei anumite combinaţii chimice.

Cu ajutorul acestei discipline noi s-au putut verifica experimental teoriile structurale ale chimiei organice (aşezarea tetraedrică a atomilor de carbon în jurul unui atom central, gruparea atomilor în molecule). Studiind însă corpurile solide anorganice, s-a putut dovedi că, exceptînd anumite cristale formate din reţele moleculare, structura substanţelor cristalizate anorganice este determinată, în cele mai multe cazuri, de felul atomilor sau al ionilor din care sînt formate şi că cristalele sînt de fapt sisteme atomice sau ionice în care fiecare atom sau ion este înconjurat în mod egal de grupe de alţi atomi sau ioni (ca, de exemplu, în clorura de sodiu), constituind reţele de coordonare atomice sau ionice, comparabile în total cu o moleculă uriaşă. În felul acesta, un cristal este un complex atomic sau ionic care prezintă totdeauna legături libere, încît o faţă de cristal este totdeauna nesaturată, iar cristalul are tendinţa de a creşte mereu, fiind — spre deosebire de combinaţiile moleculare — un tip de combinaţie nesaturată.

Cristalele fiind deci constituite din atomi aşezaţi în spaţiu într-un mod ordonat, este de presupus că această rînduială trebuie să fie condiţionată de forţele de atracţie care îşi au originea în structura atomului însuşi.

Studiul relaţiilor dintre compoziţia chimică şi structura cristalelor va trebui deci să fie precedat de o reîmprospătare a cunoştinţelor relative la structura atomului, urmate de consideraţii asupra modului de legătură a atomilor în reţele.

Structura atomului*

Se ştie că atomul, unitate de structură, cu diametrul de 1—5 Å, este un cîmp electromagnetic complex constituit dintr-un nucleu încărcat cu Z sarcini electrice pozitive şi dintr-un înveliş electronic format din Z electroni avînd cîte o sarcină electrică negativă. În atomul neutru sarcinile pozitive

* După modelul atomic al lui Bohr.

Scanned with OKEN Scanner

ale nucleului sînt compensate de același număr de sarcini negative ale electronilor.

Nucleul are un diametru de aproximativ 10^{-12} cm, adică 10^{-4}Å; deși are un volum foarte mic față de sistemul atomic, cuprinde cea mai mare parte din masa atomului și are o structură complicată, fiind constituit din Z particule cu sarcină pozitivă, numite protoni, și de un număr de neutroni diferit ($A - Z$, A fiind numărul de masă) pentru fiecare element, cu atît mai mare cu cît elementul are greutate atomică mai mare (fig. 443).

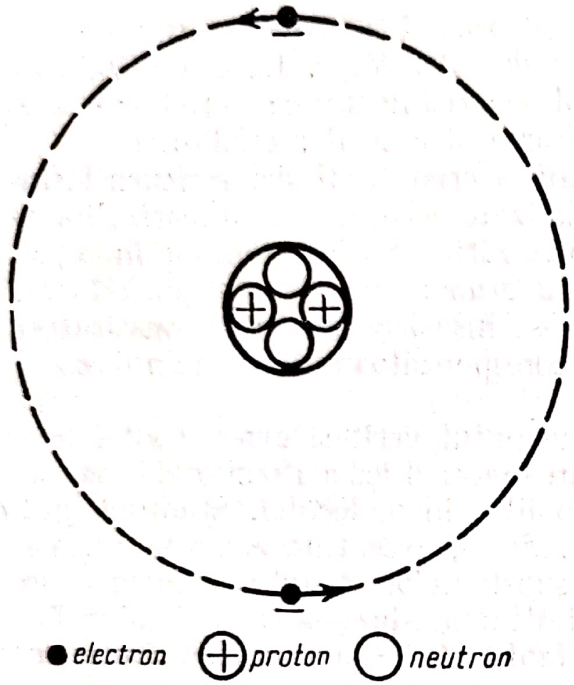


Fig. 443. Schema structurii atomului de heliu (*nucleul enorm exagerat în desen*). Numărul atomic = 2; greutatea atomică = 4.

Electronii sînt particule elementare cu sarcină electrică negativă a cărei valoare este de $\bar{e} = 4{,}802 \cdot 10^{-10}$ u.e.s.*, adică cantitatea cea mai mică de electricitate. Masa electronilor este de 1 837 de ori mai mică decît masa nucleului de hidrogen.

Se admite că electronii se învîrtesc în jurul nucleului ca planetele în jurul Soarelui și au o mișcare de rotație în jurul propriei lor axe, astfel că atomul ar avea structura unui sistem planetar. Electronii se mișcă pe orbite circulare sau eliptice al căror diametru este extrem de mare în comparație cu dimensiunile nucleului și ale electronilor.

Fiecare element este caracterizat prin numărul electronilor corespunzător numărului de sarcini pozitive ale nucleului. Acesta este *numărul atomic* sau *numărul de ordine* al elementelor (Z) de la 1 pînă la 103, care corespunde ordinii succesive în care sînt înscrise elementele în sistemul periodic al lui Mendeleev. Greutatea atomică a elementelor crește cu numărul lor de ordine și este aproximativ egală cu suma greutăților protonilor și neutronilor.

Proprietățile chimice și multe proprietăți fizice ale elementelor se datoresc în primul rînd structurii învelișului electronic al atomului.

Construcția învelișului electronic se complică pe măsură ce înaintăm în sistemul periodic al lui Mendeleev de la hidrogen ($Z = 1$) la lawrenciu ($Z = 103$). Electronii sînt așezați la diferite distanțe de nucleu într-o succesiune de straturi, de la 1 pînă la 7, ce apar de la interior spre exterior și care corespund cu perioadele din sistemul periodic al lui Mendeleev. Aceste straturi sînt formate dintr-un număr determinat de electroni și se notează cu literele K, L, M, N, O, P și Q.

Pe măsură ce crește numărul de ordine al elementului, ele se completează cu electroni, începînd cu primul strat K, care conține numai 2 electroni,

* u.e.s. — unități electrostatice.

Scanned with OKEN Scanner

și continuînd cu straturile următoare, care conțin pînă la 8, respectiv pînă la 18 și chiar 32 de electroni. În primele trei perioade fiecare electron nou se adaugă la electronii stratului periferic. În celelalte perioade se observă o abatere de la această regulă, întrucît, înainte de a se ocupa complet stratul periferic următor, se adaugă electroni în stratul anterior, al doilea și chiar al treilea de la periferia învelișului (de exemplu, în seria lantanidelor, de la ceriu la lutețiu).

Învelișurile electronice ale atomilor prezintă deci configurații variate, din care unele au o mare stabilitate și o simetrie înaltă, dar cele mai multe sînt inconstante, avînd o stabilitate variabilă a straturilor exterioare de electroni. Atomii cei mai stabili și mai constanți sînt atomii gazelor inerte, al căror strat periferic este constituit din opt electroni, cu excepția heliului, care are numai doi.

În cazul gazelor inerte, care, cu foarte multă greutate, dau compuși chimici *, învelișul electronic are o configurație stabilă și este format în modul următor:

Gazele inerte	*Nr. de ordine Z*	*Straturile învelișului de electroni***					
		K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*
He	2	2					
Ne	10	2	8				
Ar	18	2	8	8			
Kr	36	2	8	18	8		
X	54	2	8	18	18	8	
Rn	86	2	8	18	32	18	8

Aceste configurații stabile sînt caracterizate printr-un grad de simetrie înalt al dispoziției în spațiu a orbitelor în care se mișcă electronii.

Celelalte elemente, care sînt active din punct de vedere chimic și care au numărul de ordine intermediar numărului de ordine al gazelor inerte, posedă alte sisteme electronice, de stabilitate variabilă. Și anume, la elementele cu un număr de electroni puțin mai mic sau puțin mai mare decît al gazului inert învecinat, vom găsi o legătură mai slabă a electronilor din stratul cel mai extern. Aceste elemente au tendința de a ajunge la o configurație stabilă de tipul gazelor inerte sau de alt tip stabil, prin cedarea sau captarea electronilor în plus sau în minus sau printr-o legătură atomică, prin intermediul unor electroni comuni.

Să luăm, de exemplu, cazul elementelor monovalente din grupa I: Li, Na, K, Rb, Cs (metalele alcaline). Numerele lor atomice sînt: 3, 11, 19,

* Recent s-au preparat fluoruri de xenon, de kripton, de argon, în stare cristalizată.
** Notate după radiațiile pe care le emit și le absorb.

Scanned with OKEN Scanner

37, 55; după cum se vede, ele au cîte un electron în plus față de gazul inert cel mai apropiat.

Acest electron are o orbită foarte excentrică și este slab legat în edificiul atomic respectiv (fig. 444). Elementele menționate au tendința să cedeze acest electron, pentru a ajunge la configurația stabilă a gazului inert învecinat. Cedînd acest electron, nucleul rămîne cu o sarcină electrică pozitivă liberă și elementul se transformă într-un *ion pozitiv* sau *cation*.

Așa, de exemplu, atomul de sodiu, cu numărul de ordine 11, cedînd un electron din învelișul său electronic va avea exact structura atomului de neon cu 2 + 8 electroni, va rămîne însă cu o sarcină pozitivă în plus (nucleu 11^+, învelișul electronic 10^-, deci ion Na^{1+}).

Pe de altă parte, halogenii (grupa a VII-a) F, Cl, Br, J au un electron în minus față de aceleași gaze inerte, avînd numerele de ordine 9, 17, 35, 53.

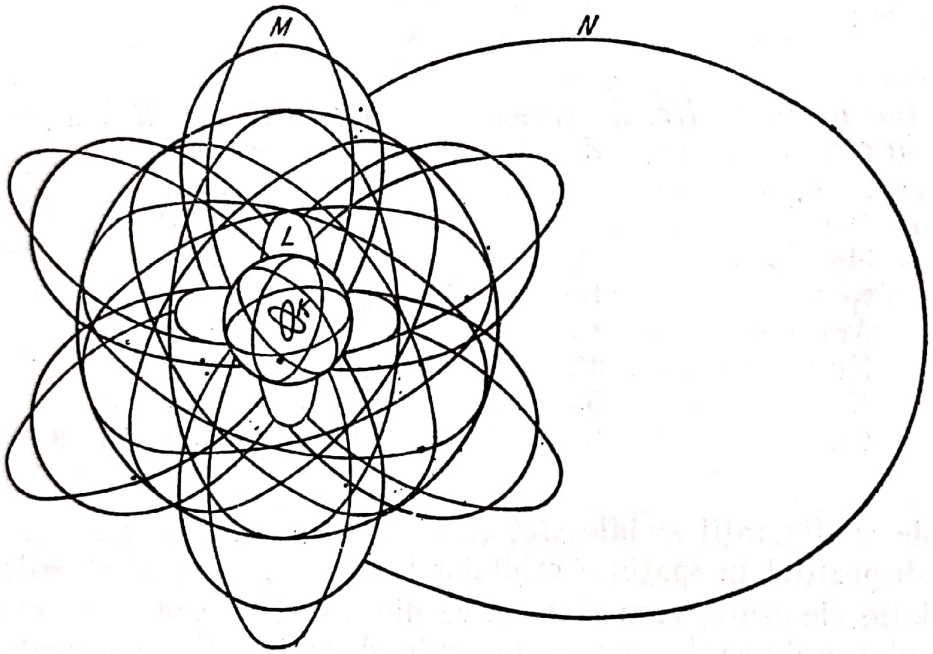


Fig. 444. Structura atomului de cupru cu 29 de electroni: În centru, stratul *K* cu 2 electroni; urmează stratul *L* cu 8 electroni; apoi stratul *M* cu 18 electroni și stratul *N* cu un singur electron de valență.

De aceea au tendința de a capta un electron, pentru a atinge forma stabilă a învelișului lor electronic. Acceptînd un electron în plus, ele vor avea o sarcină negativă liberă și vor deveni *ioni monovalenți negativi* sau *anioni*.

De exemplu, atomul de clor cu numărul de ordine 17 are 7 electroni în stratul periferic *M*; prin adăugarea unui electron, stratul se completează și atomul de clor obține structura stabilă a argonului (2+8+8), dar se încarcă cu o sarcină negativă în plus (nucleu 17^+, învelișul electronic 18^-, deci ion Cl^{1-}. În felul acesta, halogenii avînd tendința să capteze un electron, îl vor lua

Scanned with OKEN Scanner

de la metalele monovalente, care îl cedează uşor, iar ionii de sens contrar se vor atrage şi se vor neutraliza.

Metalele alcaline, de o parte, şi halogenii, de alta, constituie două serii de elemente care au tendinţa de a forma ioni (cationi, respectiv anioni) cu structuri de gaze inerte şi care dau compuşi cu structuri cristaline foarte asemănătoare.

Tot astfel, metalele bivalente din grupa a II-a, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, cu numerele atomice 4, 12, 20, 38, 56, 88, au doi electroni în plus şi mai slab legaţi pe care îi pot ceda fie la doi atomi de halogeni, fie unui atom de O, S, Se, Te, care au numărul atomic 8, 16, 34, 52, deci cîte doi electroni în minus faţă de gazele inerte învecinate.

Prin acest schimb de electroni fiecare atom ajunge la forma stabilă cu un număr de electroni egal cu numărul electronilor gazelor inerte corespunzătoare.

La fel şi alte elemente (din celelalte grupe), cu numărul de ordine intermediar între două gaze inerte pot forma ioni cu configuraţia electronică stabilă prin cedarea sau captarea unor electroni.

Unele elemente, ca S, Se şi Te, p ot chiar să se transforme în anumite condiţii fie în cationi, fie în anioni. De exemplu: atomul de sulf (16) poate deveni, în sulfaţi, cation S^{6+}, cu structură de neon (10) sau anion S^{2-}, în sulfuri, cu structură de argon (18).

Mai sînt însă şi alte tipuri de configuraţii electronice stabile şi simetrice către care pot tinde celelalte elemente ale sistemului periodic.

Menţionăm cazul elementelor tetravalente C (6) şi Si (14). Numerele lor atomice sînt exact intermediare numerelor primelor trei gaze inerte He (2), Ne (10) şi Ar (18), avînd patru electroni în plus sau în minus faţă de gazele inerte învecinate. Totuşi ele prezintă o configuraţie stabilă. Atomul neutru de carbon are o configuraţie din 2 + 4 electroni, aceştia din urmă fiind aşezaţi în aşa fel încît prezintă o simetrie tetraedrică. O configuraţie analogă are siliciul. Aceste elemente au o poziţie exact intermediară, de aceea şi joacă un rol important în natură şi în compuşii chimici; astfel, carbonul este cel mai important element al chimiei organice, iar siliciul, în chimia silicaţilor.

O structură specială prezintă elementele ce urmează după Ni (28), Pd (46) şi Pt (78), adică elementele 29—35, 47—53 şi 79—85, care, cedînd electronii exteriori, devin cationi cu un înveliş exterior de 18 electroni situaţi pe trei substraturi, respectiv cu 2, 6 şi 10 electroni. Ionii cu o asemenea configuraţie stabilă de 18 electroni externi se numesc *cuproioni* (v. fig. 444).

În ceea ce priveşte structura ionilor, este de remarcat că *anionii* sînt caracterizaţi exclusiv prin structura gazelor inerte, iar *cationii* pot prezenta o structură fără electroni numai cu un nucleu (H^+), o structură cu doi electroni (configuraţia heliului, la elementele perioadei a II-a: Li, Be etc.), structura gazelor inerte cu 8 electroni externi, structura ionului de cupru cu 18 electroni externi şi alte structuri mai puţin simetrice la unele metale (Ti, V, Cr, Mn, Co, Fe, Ni şi grupa platinei).

Scanned with OKEN Scanner

Analizînd structura electronică a elementelor din sistemul periodic în lumina modelului atomic al lui Bohr, reamintim următoarele:

Perioada I cuprinde elementele H ($Z=1$) și He ($Z=2$). Hidrogenul posedă un singur electron, unitatea de sarcină negativă (e^-) — pe stratul K —, ce gravitează în jurul protonului său, care are o singură sarcină pozitivă (H^+). Heliul posedă doi electroni ($2e^-$) în jurul nucleului format din doi protoni ($2H^+$) și doi neutroni ($2n$) (v. fig. 443).

Perioada a II-a începe cu Li, care posedă trei electroni, doi în stratul K și unul în stratul L. În elementele următoare, Be, B, C, N, O, F, Ne, stratul L se completează treptat cu 2...8 electroni, atingînd la Ne configurația stabilă.

Perioada a III-a. Adăugînd un electron în plus la configurația neonului, apare un nou strat de electroni, stratul M, care cuprinde 1...8 electroni la elementele Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl și Ar. Cum s-a arătat mai sus, electronii stratului M la Na, Mg, Al și chiar la Si sînt mai slab legați, încît pot fi captați cu ușurință (electronii de valență). Ei pot fi atrași de atomii de O, S și Cl, în stratul M al cărora lipsesc 2...1 electroni. Și într-un caz și într-altul se ajunge la configurația stabilă de tip gaz inert.

Începînd cu perioada a IV-a, completarea straturilor următoare de electroni (N, O, P și Q) urmează o ordine diferită, întrucît după apariția primilor doi electroni în stratul exterior urmează, de obicei, completarea unui strat situat mai spre interior, al doilea și chiar al treilea, cu 1 pînă la 8 electroni sau, cum este cazul la familia lantanidelor (La... Lu), cu 1... 14 electroni, ajungîndu-se astfel ca straturile M, N și O să fie ocupate de 18 și chiar 32 de electroni, și numai după ocuparea acestora se continuă completarea stratului extern.

Astfel de completări de straturi interioare — ca, de exemplu, de la Sc (21) la Ni (28), de la Y (39) la Pd (46) și de la Lu (71) la Pt (78) — conduc la noi configurații stabile și simetrice de electroni de tipul următor:

Element	*Z*	*K*	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*
Ni	28	2	8	16	←2		
Pd	46	2	8	18	18		
Pt	78	2	8	18	32	17	←1

Față de aceste configurații, Cu (29), Ag (47) și Au (79) având cîte un electron în plus pot deveni ioni monovalenți prin cedarea acestui electron, atingînd configurația stabilă învecinată cu 18 electroni externi (cuproioni, v. fig. 444, structura atomului de cupru). La fel Zn (30), Cd (48) și Hg (80) dau ioni bivalenți, iar Ga (31), In (49) și Tl (81), ioni trivalenți de aceeași configurație.

Din punct de vedere mineralogic este interesant tipul de configurație stabilă cu 80-de electroni la care tind ionii de Tl^+, Pb^{2+} și Bi^{3+}.

Scanned with OKEN Scanner

În tabela 14 se poate vedea structura învelișurilor electronice ale elementelor. Săgețile arată ordinea de completare a învelișurilor electronice.

Tabela 14

Structura învelișurilor electronice ale elementelor

Perioada	Elemente	K	L	M	N	O	P	Q
I	H→ He	1→2						
II	Li→ Ne	2	1→8					
III	Na→ Ar	2	8	1→8				
IV	K→ Ca	2	8	8	1→2			
	Sc→ Ni	2	8	8+ (1→8)	2			
	Cu→ Kr	2	8	18	1→8			
V	Rb→ Sr	2	8	18	8	1→2		
	Y → Pd	2	8	18	8+ (1→8)	2		
	Ag→ Xe	2	8	18	18	1→8		
VI	Cs→ Ba	2	8	18	18	8	1→2	
	La	2	8	18	18	8+1	2	
	Ce→ Lu	2	8	18	18+(1→14)	8+1	2	
	Hf→ Pt	2	8	18	32	8+(2→8)	2	
	Au→ Rn	2	8	18	32	18	1→8	
VII	Fr→ Ra	2	8	18	32	18	8	1→2
	Ac	2	8	18	32	18	8+1	2
	Th→ Cf	2	8	18	32	18+(1→9)	8+1	2

Structura rețelei cristaline

A. Legătura particulelor constitutive în rețelele cristaline

Forțele care unesc particulele constitutive ale rețelelor cristaline variază după felul (structura) particulelor. Se cunosc patru tipuri de legătură: ionică sau heteropolară, covalentă sau homeopolară, metalică și van der Waals.

Scanned with OKEN Scanner

1. Legătura ionică

Legătura ionică (heteropolară) este caracteristică rețelelor ionice în care particulele constitutive se află sub formă de ioni, și nu sub formă de atomi neutri. Ionii de semn contrar sînt legați prin electrovalență, adică prin transferul unor electroni de valență de la un atom la altul, cum s-a explicat mai sus. Coeziunea rețelelor ionice se datorește forțelor electrostatice de atracție nelocalizată* dintre cationi și anioni, care stau în echilibru față de forțele de repulsie dintre învelișurile electronice ale celor două feluri de ioni, la distanță egală cu suma razelor celor doi ioni.

Considerînd ionii ca formațiuni sferice rigide încărcate electropozitiv, respectiv electronegativ, se poate exprima forța de atracție între doi ioni de semn contrar prin formula:

$$K = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{e_1 \cdot e_2}{(r_1 + r_2)^2},$$

ε fiind constanta dielectrică a mediului;
r_1, r_2 — razele celor doi ioni învecinați;
e_1, e_2 — sarcinile electrice respective.

Ca urmare a atracției electrostatice nelocalizate, fiecare ion pozitiv (respectiv negativ) are tendința de a se înconjura cu un număr cît mai mare de ioni negativi (respectiv pozitivi) așezați la distanță egală. Numărul de ioni de același fel care înconjură la distanță egală un ion central de semn contrar se numește *numărul de coordonare*.

Cristalele ionice sînt caracterizate prin *rețele de coordonare*. Exemple tipice sînt cristalele de clorură de sodiu și clorură de potasiu. Cum s-a mai arătat la capitolul „Radiocristalografie", în aceste cristale nu există molecule, forțele de atracție dintre ioni repartizîndu-se în mod egal între toți ionii de semn contrar învecinați.

După *regula valenței electrostatice a lui Pauling*, sarcina negativă a fiecărui anion este compensată prin suma legăturilor electrostatice ce-i revin de la cationii ce-l înconjură. Pentru a afla partea ce revine de la fiecare cation unui anion, se împarte valența cationului la numărul anionilor înconjurători. Suma părților de valență ce revine unui anion de la cationii înconjurători trebuie să fie egală cu valența anionului.

Astfel, în jurul unui ion de Cl^- sînt coordonați 6 ioni de Na^+, respectiv de K^+ (fig. 445, *a*, *b*), și invers. Fiecare cation Na^+ cedează anionilor înconjurători cîte 1/6 din valența sa, iar fiecare anion Cl^- primește cîte 1/6 din valențele celor 6 cationi dimprejur. În felul acesta se echilibrează numărul total al sarcinilor în rețelele ionice.

Alt exemplu: în structura fluorinei (CaF_2), fiecare ion de Ca^{2+} este înconjurat de 8 ioni de F^-, iar fiecare ion de fluor, de 4 ioni de calciu. După regula lui Pauling, fiecare ion de calciu cedează unui ion de fluor 1/8 din cele două valențe

* Această forță acționează în mod egal în toate direcțiile.

Scanned with OKEN Scanner

ale sale, deci 2/8 = 1/4 din valență, iar fiecare ion de fluor primește de la cei patru ioni de calciu înconjurători cîte 1/4 de valență, în total o valență.

Proprietățile fizice ale cristalelor ionice sînt în funcție de caracterul și tăria legăturilor ionice și de distanța dintre ioni.

Așa, de exemplu, *duritatea* cristalelor ionice este cu atît mai mare cu cît ionii lor sînt mai apropiați, adică distanța interionică este mai mică și cu cît valențele sînt mai mari (v. p. 361).

Temperatura de topire, de asemenea, este în general în

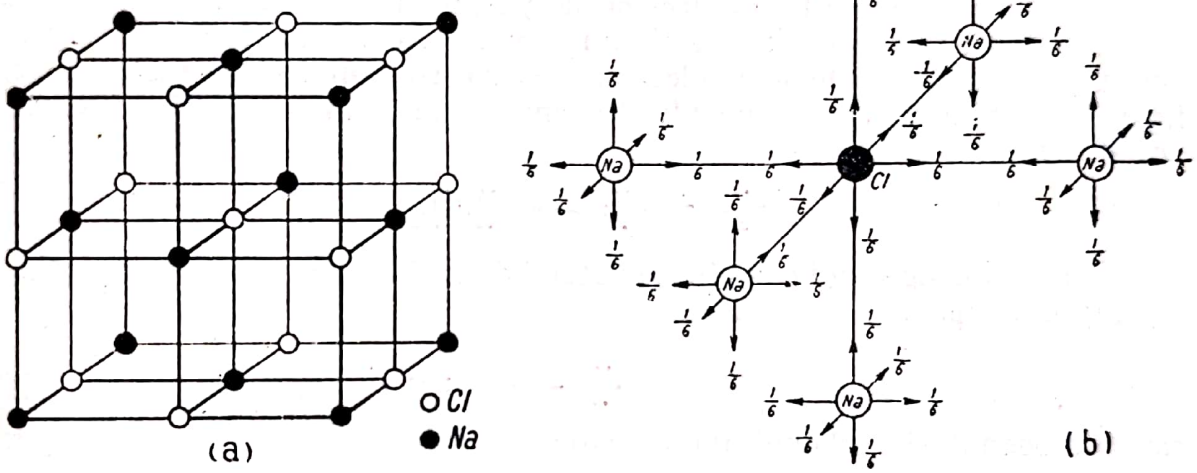


Fig. 445. Rețea ionică — structura sării geme:
a — rețeaua; *b* — repartizarea forțelor de atracție între ionii de semn contrar; coordonarea 1 : 6.

aceeași dependență de distanța interionică și tăria legăturii ca și duritatea. De exemplu: fluorura de sodiu, cu distanța interionică 2,31 Å, se topește mai greu (la 988°C) ca iodura de sodiu, cu distanța interionică 3,18 Å, care se topește la 660°C, dar mult mai ușor ca oxidul de calciu (ioni bivalenți), care se topește la 2 570°C.

Dilatația termică depinde și ea de aceiași factori. Coeficientul de dilatație termică este relativ mic la cristalele ionice, scade cu micșorarea distanței interionice și cu creșterea valenței.

Din punct de vedere electric, cristalele ionice sînt *dielectrice*, nu conduc electricitatea, exceptînd structurile reticulare defecte cu „locuri goale" în rețea. În schimb, ele sînt conducătoare de electricitate în stare topită și uneori în soluție apoasă, prin disociere electrolitică, cum sînt majoritatea sărurilor haloide.

În ce privește *proprietățile optice*, cristalele ionice sînt, în general, transparente și incolore (exceptînd compușii pămînturilor rare și ai metalelor tranziționale).

Scanned with OKEN Scanner

2. Legătura covalentă

Legătura covalentă, numită și homeopolară sau atomică (nepolară), caracterizează rețelele formate din particule neutre din punct de vedere electric, deci mai ales rețelele atomice. Legătura dintre particulele atomice neutre este tot de natură electrică și se face prin punerea în comun a cîte unui electron de valență din partea fiecărui atom, constituindu-se astfel o pereche de electroni comuni, care orbitează într-un plan perpendicular pe linia ce unește nucleele atomilor respectivi. Cazul cel mai simplu este realizat la molecula de hidrogen (H_2), constituită prin legarea a doi atomi de hidrogen, prin doi electroni comuni, cîte unul de la fiecare atom.

Punînd în comun cîte un electron de valență în felul arătat mai sus, se formează molecule în care fiecare atom își realizează octetul electronic. Astfel, doi atomi de clor cu cîte șapte electroni externi își completează reciproc configurația stabilă (modelul argonului), formînd o moleculă de Cl_2 după schema următoare:

$$:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}\cdot + \cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}: \longrightarrow :\dot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}:$$

În mod analog se pot combina doi atomi diferiți ca, de exemplu, hidrogenul și oxigenul (apa):

$$2\,\text{H}\cdot + \cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}: \longrightarrow \text{H}:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\text{H}}{\text{O}}}}:$$

sau hidrogenul și carbonul (la metan):

$$4\,\text{H}\cdot + \cdot\dot{\text{C}}\cdot \longrightarrow \text{H}:\dot{\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}}:\text{H}$$

După concepțiile electronice moderne ale mecanicii ondulatorii *, electronul se mișcă atît de repede în jurul nucleului, încît sarcina lui electrică poate fi considerată ca fiind răspîndită într-un nor de electricitate negativă, numit *nor electronic*.

În modul acesta, se înțelege prin orbită nu traiectoria liniară determinată de electron în mișcarea lui în jurul nucleului, ci regiunea în care electronul se găsește în medie cel mai frecvent. Prin urmare, nu se mai consideră poziția anumită pe care o ocupă un electron în spațiu, ci probabilitatea mai mare sau mai mică ca un electron să se găsească într-un punct în spațiu. Forma norului electronic poate fi de simetrie sferică sau de simetrie elipsoidală.

Concepția că electronul formează un nor electronic în jurul nucleului nu contravine postulatelor lui Bohr, ci dimpotrivă, le întărește.

La formarea unei legături covalente, electronii de valență se mișcă în jurul ambelor nuclee ale celor doi atomi. Pe noua orbită moleculară nu se pot mișca decît doi electroni, perechea de electroni de valență. De fapt orbita moleculară este o întrepătrundere a orbitelor atomice; densitatea maximă a norului

* Inițiată de L. de Broglie.

Scanned with OKEN Scanner

electronic se găsește între nucleele atomilor. Cu cît norii electronici ai atomilor se întrepătrund mai mult, cu atît legătura între atomi va fi mai puternică.

Rezultă de aici o deosebire fundamentală între legătura atomică și cea heteropolară. Pe cînd la cristalele ionice legăturile erau nelocalizate în spațiu, la structurile covalente legăturile de valență sînt îndreptate în mod caracteristic în anumite direcții, iar numărul de coordonare depinde de valență, fiind întotdeauna mic (1, 2, 3, 4).

Astfel atomii monovalenți nu pot forma decît molecule biatomice cu o singură direcție de legătură. Într-un astfel de cristal apar două feluri de legături (heterodesmice): atomice, în interiorul moleculei și de altă natură (van der Waals) între molecule. Exemplu: Cl_2, O_2. Atomii cu mai multe valențe pot forma molecule biatomice (O_2, CO), triatomice (CO_2, N_2O) etc., legați în formă de cicluri, inele (S_8), sau de catene infinite, în zigzag; valențele fac anumite unghiuri între ele diferite de 180°, de exemplu, la apă unghiul dintre cele două valențe ale oxigenului este 105°. Numai atomii din grupa a IV-a a sistemului periodic pot forma structuri tridimensionale, cum este în cazul diamantului, care reprezintă tipul ideal de legătură covalentă de aceeași tărie în toate direcțiile (homodesmică).

La diamant, fiecare atom de carbon fiind tetravalent ($Z = 6 = 2K + 4L$) este înconjurat de alți patru atomi în mod tetraedric. Legătura între atomul central și atomii înconjurători se face prin intermediul a cîte doi electroni comuni, care gravitează în plane perpendiculare pe linia de unire a doi atomi, la jumătatea distanței. Valențele au o distribuție caracteristică, fiind îndreptate de la atomul central către atomii învecinați, așezați în colțurile unui tetraedru regulat (fig. 446, *a*, *b*). În felul acesta fiecare atom de car-

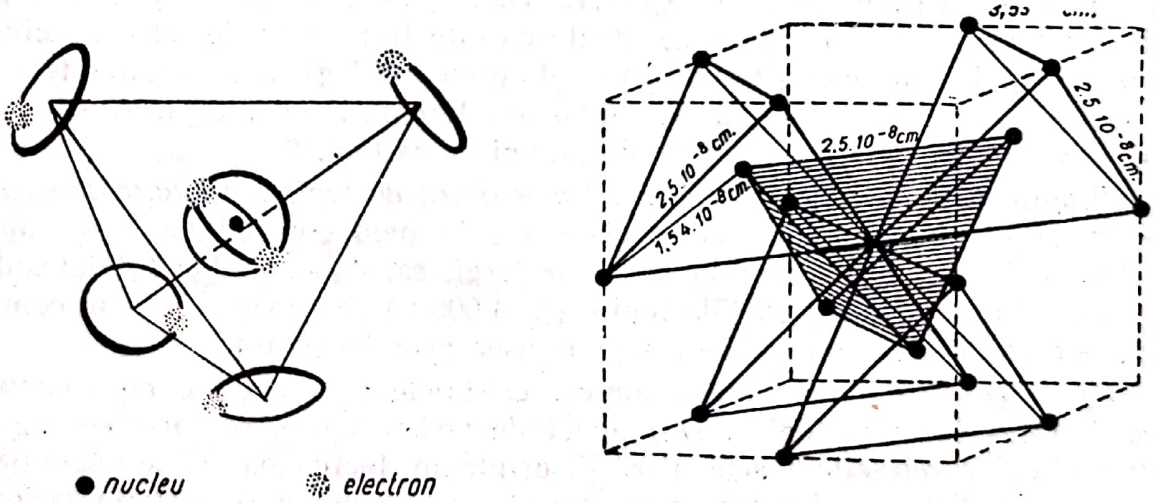


Fig. 446. Rețea atomică:
a — structura atomului de carbon; *b* — așezarea atomilor de carbon în diamant.

bon are un octet de electroni, iar cristalul devine o moleculă uriașă cu o rețea de coordonare tipică, numărul de coordonare fiind patru.

Aceeași imagine ne oferă formulele structurale ale chimiei organice, în special cele ale compușilor alifatici, în care fiecare atom de carbon are

Scanned with OKEN Scanner

patru legături orientate tetraedric, distanța între doi atomi de carbon fiind 1,54 Å, ca și la diamant.

O structură identică cu a diamantului și o legătură analogă prezintă blenda (ZnS), în care fiecare atom de zinc e înconjurat tetraedric de patru atomi de sulf, și invers. Aceeași așezare tetraedrică se întîlnește la elementele caracterizate prin patru electroni în învelișul exterior, cum sînt carbonul, siliciul, germaniul, modificația cenușie a staniului, precum și la carborundum (SiC) și la combinațiile a două elemente situate în tabloul lui Mendeleev, în coloane egal distanțate de o parte și de alta a unuia din elementele cu patru electroni exteriori și la care suma electronilor de valență este egală cu opt. Exemple: AgJ (1 + 7), ZnO (2 + 6), ZnS (wurtzit), CdS, HgS, AlN (3 + 5), AlP etc. Astfel de structuri se numesc *adamantine*.

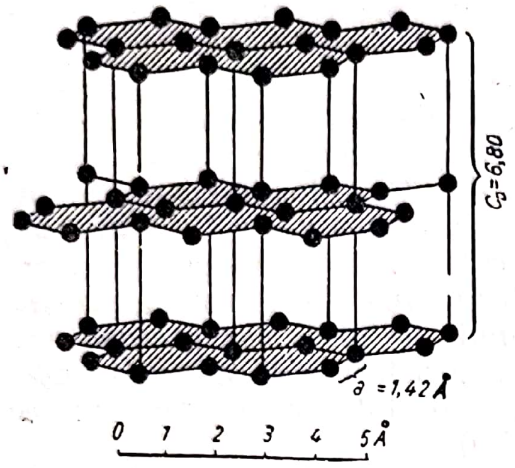


Fig. 447. Structura grafitului (rețea heterodesmică).

Un alt tip de legătură covalentă ni-l oferă structura grafitului (fig. 447), care prezintă o simetrie hexagonală determinată de așezarea atomilor de carbon în plane reticulare cu ochi de formă hexagonală. Legăturile atomilor de carbon sînt asemănătoare cu cele din cadrul hidrocarburilor seriei aromatice care conțin cicluri hexagonale benzenice, chiar și distanțele respective între atomii de carbon fiind aceleași (1,42 Å). În grafit, fiecare atom de carbon este legat prin legături simple covalente cu cîte trei atomi de carbon vecini și prin o legătură dublă uniform repartizată celor trei legături. Distanța determinată experimental, de 1,42 Å, reprezintă lungimea unei legături simple plus 1/3 din legătura dublă dintre doi atomi de carbon.

Proprietățile mecanice, *duritatea*, *temperatura de topire*, *dilatația termică* ale cristalelor homeopolare nu se deosebesc în mod esențial de acelea ale cristalelor ionice. Ele pot varia în limite largi, ca, de exemplu: la diamant duritatea (10) și temperatura de topire (> 3 000°C) sînt foarte mari în comparație cu blenda (moale, se descompune ușor prin încălzire).

Spre deosebire de cristalele ionice, cristalele homeopolare nu conduc electricitatea în stare topită. Din punct de vedere optic, se caracterizează prin indici de refracție foarte mari și printr-un luciu foarte caracteristic (adamantin). Felul de legătură prin doi electroni comuni și variația tăriei acestei legături se manifestă în variația absorbției luminii, care la diamant afectează numai spectrul ultraviolet, din care cauză diamantul este transparent, iar la blendă, la siliciu sau staniu, cu legături mai slabe, absorbția se face în spectrul vizibil, ceea ce determină culoarea sau netransparența acestor substanțe.

Greutățile specifice sînt relativ mici.

Scanned with OKEN Scanner

3. Legătura metalică

Legătura metalică este cu totul diferită de legătura ionică și de cea covalentă. Electronii de valență nu mai aparțin unui singur atom, ca la rețelele nepolare, repartizarea lor în atomii de metale fiind diferită de repartizarea în atomii liberi. Nivelurile de energie exterioare ale atomilor din starea metalică se contopesc în *benzi de energie*. La ridicarea temperaturii sau aplicarea unei tensiuni electrice, electronii se ridică în niveluri superioare, adică în benzile de energie înalte și se asociază într-un sistem electronic comun întregii rețele cristaline, ceea ce explică marea conductibilitate calorică și electrică, deosebita putere de reflexie și netransparența metalelor.

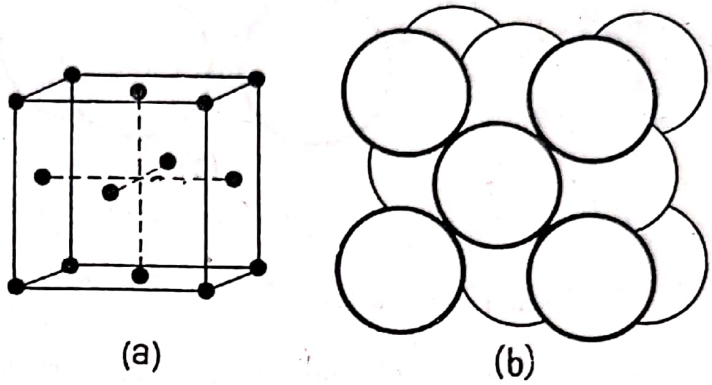


Fig. 448. Structura cubică compactă (rețea metalică): *a* — paralelipipedul elementar; *b* — așezare de particule sferice după modul cubic cu fețele centrate.

Forțele de legătură între particulele constitutive se exercită cu simetrie sferică în jurul lor și determină atomii să se strîngă în structuri compacte

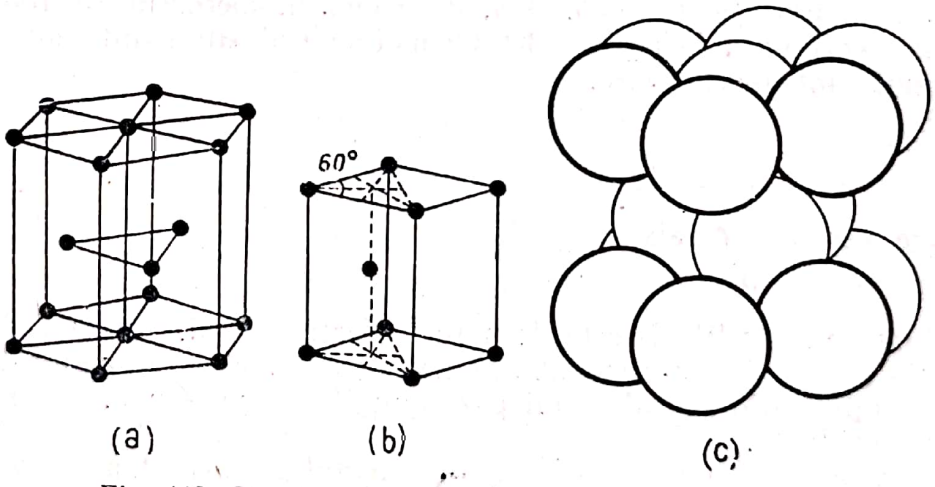


Fig. 449. Structura hexagonală compactă (rețea metalică): *a* — paralelipipedul elementar hexagonal; *b* — paralelipipedul rombic și celula trigonală; *c* — așezare de particule sferice după modul hexagonal compact.

cu numerele de coordonare cele mai mari, chiar 12, mai mari deci ca la cristalele ionice. Rețelele metalelor sînt simple: cubic compact (fig. 448, *a*, *b*), hexagonal compact (fig. 449, *a*, *b*, *c*), cubic cu interiorul centrat (fig. 450 *a*, *b*).

Spre deosebire de rețelele ionice și covalente, care sînt caracterizate prin compoziții stoechiometrice, la combinațiile intermetalice legea proporțiilor constante și multiple nu este totdeauna respectată, fiind, din contra, o excep-

Scanned with OKEN Scanner

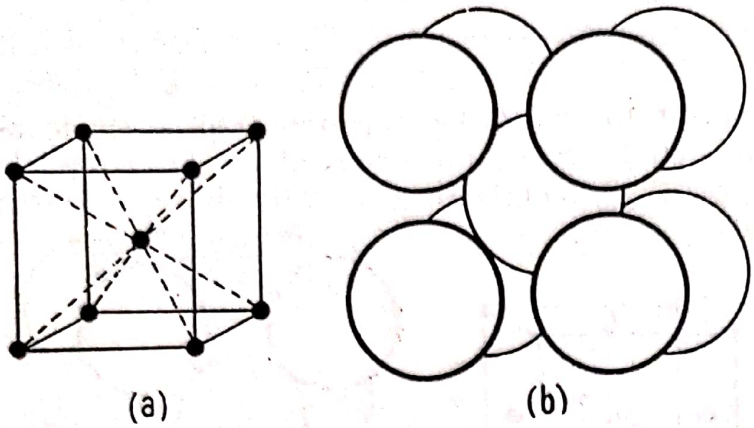


Fig. 450. Structura cubică cu interiorul centrat (rețea metalică):
a — paralelipipedul elementar; *b* — așezare de particule sferice după modul cubic centrat intern.

ție, ceea ce se explică prin posibilitatea înlocuirii atomilor metalici între ei, fără distrugerea rețelei. Atît structura cît și compoziția acestor cristale sînt determinate numai prin rapoarte geometrice.

Ca o consecință a legăturii metalice neorientate și a simplității tipului structural, multe metale se caracterizează prin proprietățile lor de plasticitate (maleabilitate și ductilitate), bazate pe ușurința cu care se face translația pe anumite plane reticulare de mare densitate reticulară.

Această proprietate are o deosebită importanță tehnică; pe ea se bazează posibilitatea de prelucrare mecanică a metalelor. În opoziție cu acestea, structurile ionice și homeopolare, de obicei mai complicate, precum și metalele și aliajele cu structuri complicate nu sînt deformabile prin prelucrarea mecanică și sînt de obicei casante.

Ca și la cristalele ionice se observă mari variații la temperaturile de topire, la duritate, la dilatație termică. Așa, de exemplu, mercurul se topește la — 39°C, iar wolframul la peste 3 300°C; metalele alcaline sînt moi, cromul și wolframul sînt foarte dure.

4. Legătura van der Waals

Legătura van der Waals este de natură electrostatică, uneori inductivă, și reprezintă o forță de atracție slabă (valențe reziduale) ce se manifestă între moleculele unui lichid sau ale unui gaz supus la compresiune. Se numește și legătură reziduală.

Există o analogie formală cu legătura metalică, prin faptul că forțele van der Waals nu sînt dirijate în spațiu și fiecare atom se poate înconjura cu un număr nelimitat de alți atomi, iar în stare solidă apar structuri compacte.

Numai în cristalele gazelor inerte atomii sînt legați exclusiv prin forțe van der Waals. Ele sînt moi și au o temperatură de topire joasă. Distanța între atomi este mai mare ca la cristalele cu alte feluri de legături. Astfel, la argon distanța între centrele a doi atomi învecinați este 3,82 Å. Gazele inerte cristalizează în rețele cubice cu fețele centrate, cu excepția heliului, care în stare cristalină are o structură hexagonală compactă.

Scanned with OKEN Scanner

O legătură analogă apare în rețele formate din molecule și radicali, complexe puternic legate în interior (între atomii neutri), dar slab unite între ele la exterior.

Această legătură slabă explică temperatura de topire joasă, duritatea mică, solubilitatea mare și compresibilitatea și coeficientul de dilatație termică, de asemenea mari, ale unor astfel de rețele moleculare. Substanțele de felul acesta nu conduc electricitatea, sînt transparente și diamagnetice; prin acestea se deosebesc categoric de structurile metalice.

Exemple de rețele moleculare, legate van der Waals sînt cristalele de iod (J_2) (fig. 451), de sulf (S_8), de trioxid de arsen $(As_2O_3)_2$, de uree și cristalele a numeroase combinații organice.

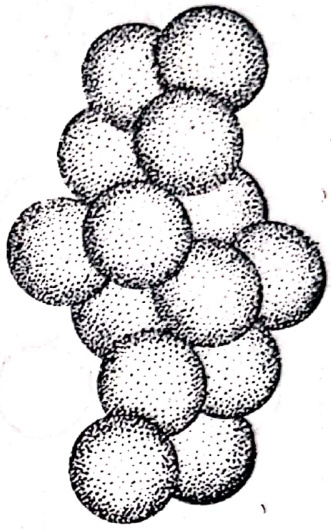


Fig. 451. Rețea moleculară — structura cristalului de iod cu molecule biatomice.

5. Forme intermediare

Rețelele cristaline care prezintă un singur fel de legătură între particulele constitutive se numesc *homodesmice*. Există însă tipuri de rețele în care se combină simultan mai multe feluri de legături; acestea au fost numite *heterodesmice*. Astfel este cazul rețelelor ionice cu ioni complecși, al silicaților, al rețelelor stratificate și al rețelelor moleculare, în general.

Se constată că tipuri de legătură absolut curate se întîlnesc nu prea des și că în foarte multe cazuri apar legături mixte sau intermediare între cele patru tipuri fundamentale. Astfel, există treceri gradate între legătura ionică și legătura covalentă care pot fi produse fie prin alterarea legăturilor ionice prin acțiunea de deformare a învelișurilor electronice a ionilor sub influența unor ioni vecini — fenomenul se numește *polarizare*, iar legătura devine semipolară sau semiionică, — fie prin posibilitatea mai multor feluri de legături nepolare — fenomen numit *rezonanță*.

Rețele ionice cu ioni complecși. În aceste rețele ionul complex este constituit din mai mulți atomi legați între ei prin covalențe, iar legătura ionului complex cu ceilalți ioni simpli este de natură preponderent heteropolară. De multe ori legătura între doi atomi se face prin intermediul unei perechi de electroni, care însă provine de la un singur atom (și care devine *donor*). De exemplu, în molecula de amoniac NH_3, azotul, legat covalent cu trei atomi de hidrogen, mai are încă doi electroni neparticipanți, cu care poate lega un ion de hidrogen (care devine *acceptor*). În modul acesta se obține ionul de amoniu NH_4^+, ion complex. Legăturile formate în acest mod sînt *legături coordinative* (sau *dipolare*). Ionul complex NH_4^+ se întîlnește la sărurile haloide de amoniu și cristalizează după tipul rețelei clorurii de sodiu și acela al clorurii de cesiu; CO_3^{2-}, în carbonații romboedrici din seria calcitului; NO_3^- în salpetru; SO_4^{2-}, complex tetraedric ce apare la sulfații anhidri din

Scanned with OKEN Scanner

seria anhidritei; $(PtCl_6)^{2-}$, complex octaedric al sărurilor acidului platiniclorhidric; $Co(NH_3)_6^{3+}$ etc. O categorie importantă de rețele ionice complexe este aceea a rețelelor de silicați cu complexe tetraedrice de SiO_4^{4-} în care legăturile Si-O sînt jumătate heteropolare și jumătate covalente. Asupra lor se va reveni mai în detaliu la descrierea rețelelor.

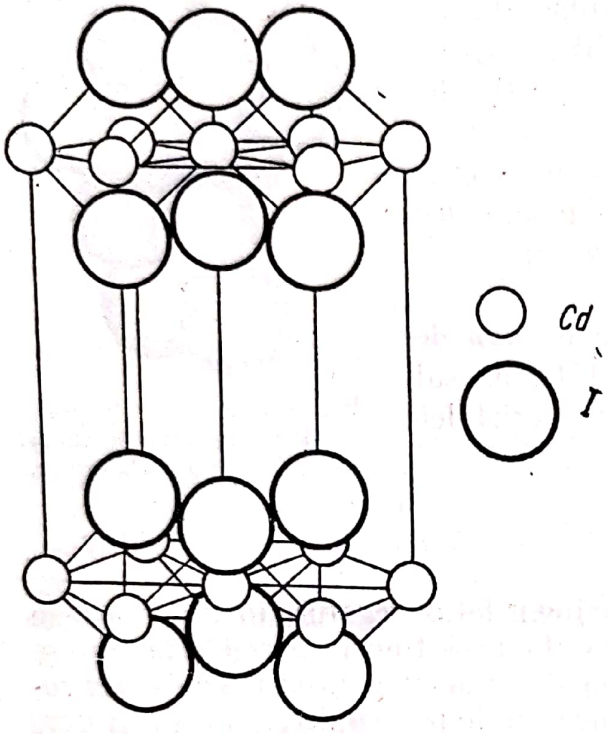


Fig. 452. Rețea ionică stratificată — structura iodurii de cadmiu.

Rețele ionice stratificate. În rețelele ionice care conțin cationi puternic electropozitivi și anioni cu electroni de valență slab legați în învelișul electronic exterior, datorită atracției puternice a anionului de către cation, care deformează învelișul electronic al anionului, cationul este înconjurat în mod simetric de anioni, pe cînd în jurul anionului distribuția este asimetrică. Anionii sînt polarizați. Rezultă de aici un tip de rețea stratificată formată din pachete constituite dintr-un plan de cationi situat între două plane de anioni. În interiorul pachetului anion-cation-anion particulele constitutive sînt legate heteropolar, dar există și o anumită participare a legăturilor homeopolare între cationi. Între două pachete vin față în față plane de anioni care fiind de același semn au între ele legături slabe de tipul van der Waals. Cristalele cu astfel de rețele clivează de aceea cu ușurință prin separare de-a lungul acestor plane de anioni. Exemple: rețeaua CdJ_2 (fig. 452), PbJ_2, LiOH etc.

Un alt exemplu interesant de rețea stratificată este *rețeaua grafitului*, formată din plane reticulare cu ochiuri hexagonale, în care fiecare atom de carbon este înconjurat covalent de alți trei atomi. Straturile de atomi de carbon sînt însă mult mai distanțate între ele (3, 4 Å) și sînt legate, după unii autori, prin forțe van der Waals, dacă se iau în considerare proprietățile mecanice și marea dilatație termică între plane, iar după alții, legătura dintre plane s-ar asemăna cu legătura metalică, ceea ce ar explica unele însușiri fizice speciale ale grafitului, ca, de exemplu, conductivitatea electrică și calorică, rezistența la reactivi ș.a. Structura stratificată explică și clivajul bun.

În rețelele moleculare atomii sînt legați covalent în molecule, iar moleculele sînt legate slab între ele prin forțe van der Waals. Exemple: CO_2, H_2O, Hg_2Cl_2, compușii organici.

În fine, mai trebuie menționate rețelele metaloidice, caracterizate prin legături mixte covalente, ionice și metalice.

Scanned with OKEN Scanner

6. Densitatea electronilor în cristale

Cele patru feluri de legături între particulele constitutive ale rețelelor se pot caracteriza și prin repartiția densității electronilor în rețeaua tridimensională.

Densitatea electronilor în jurul fiecărui atom al unui cristal poate fi determinată prin măsurarea intensității reflexiilor radiațiilor X pe diferitele plane reticulare ale acelui cristal. După cum se știe, intensitatea acestor reflexii depinde de structura particulei și în special de numărul și repartiția electronilor ei. Prin analiză matematică cu ajutorul seriilor Fourier se interpretează rezultatele acestor măsurări și se proiectează în diagrame, care constau din curbe de egală densitate de electroni, ce se asemuiesc cu o hartă topografică cu curbe de nivel. În aceste diagrame se poate citi poziția atomilor și felul lor de legătură. Fiecare atom este reprezentat prin o serie de curbe concentrice, care reprezintă proiecția în plan a suprafețelor sferice de egală densitate de electroni ce înconjură nucleul.

În cazul rețelelor cu legături polare, cum sînt rețelele ionice și rețelele cu legături van der Waals, densitatea electronică între două particule învecinate scade la zero. Se vede de aici că legăturile dintre particulele constitutive ale acestor rețele nu sînt legături prin electroni comuni (fig. 453).

În schimb, în rețelele homeopolare și metalice densitatea electronilor între două particule învecinate are valori finite diferite de zero. În cazul legăturilor covalente, particulele vecine sînt legate între ele printr-o așa-numită „punte de electroni", ca, de exemplu, la diamant, prin doi electroni comuni (fig. 454). Slabe legături de valență se observă și la unele rețele moleculare; ele ies în evidență în diagrame prin punți de electroni.

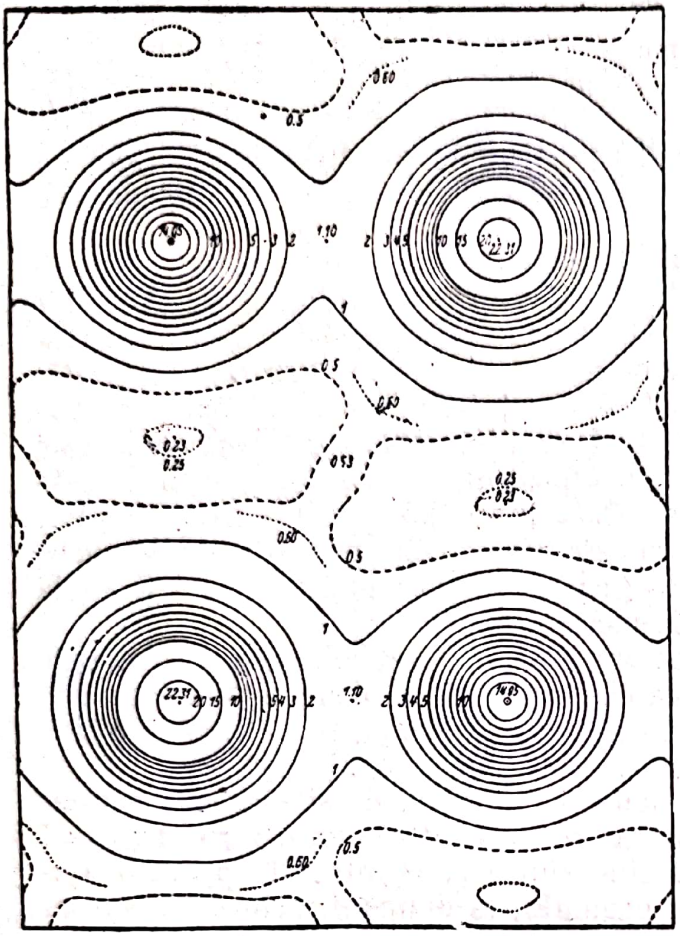
La metale însă repartiția electronilor în spațiul interatomic este omogenă, densitatea electronilor fiind constantă în tot spațiul interionic.

B. Dimensiunile particulelor constitutive

Analiza roentgenografică a structurilor cristaline a aruncat o lumină nouă asupra așezării atomilor, respectiv a ionilor într-un cristal. Cercetările radiocristalografice au scos la iveală numeroase și variate tipuri de rețele cristaline. Din studiul acestor tipuri reticulare s-au observat anumite fapte ce se repetă cu regularitate și pentru a căror explicație trebuie să admitem că, în general, cristalele sînt alcătuite din particule de formă sferică ce vin în atingere unele cu altele.

Astfel, studiindu-se structura sărurilor haloide alcaline de tipul clorurii de sodiu (exceptînd combinațiile cesiului cu clorul, bromul și iodul, care au

Scanned with OKEN Scanner



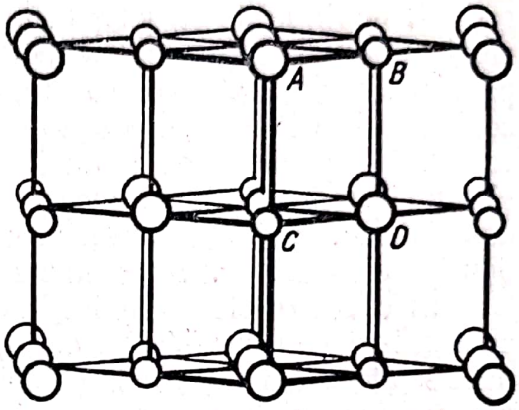
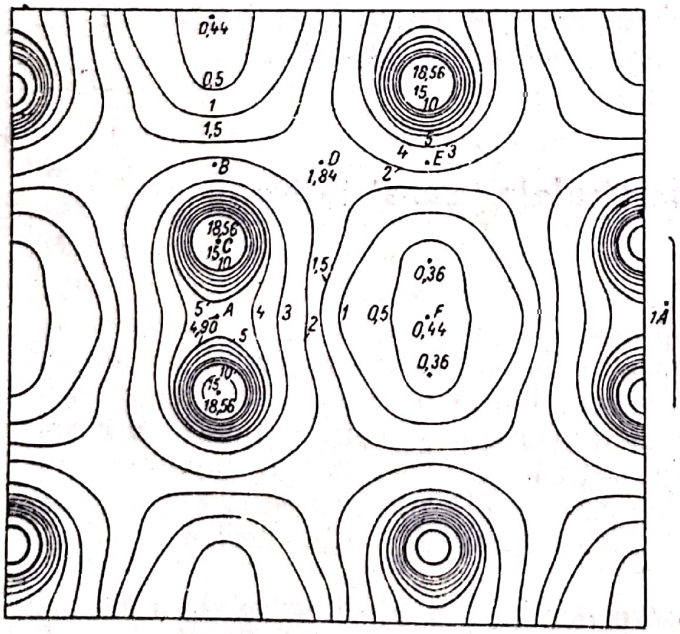


Fig. 453. Repartiția sarcinilor de electroni în cristalul de NaCl proiectată după [110] și redată prin curbe de egală densitate de electroni (la 100°C).
Rețeaua NaCl privită în direcția [110].



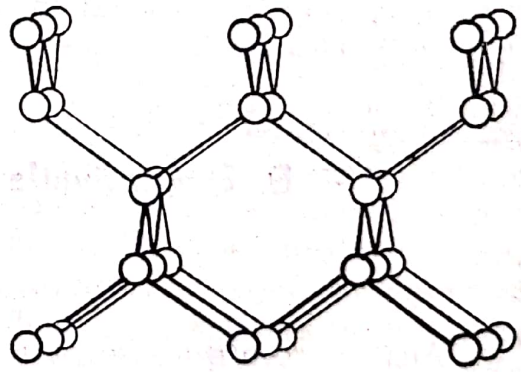


Fig. 454. Distribuția sarcinilor de electroni în rețeaua diamantului, proiectată după [110] (la 5 000°C).
Rețeaua diamantului văzută în direcția [110].

Scanned with OKEN Scanner

altă structură), s-a observat o creștere continuă a valorii constantelor reticulare în seria de la fluoruri la ioduri a aceluiași metal, respectiv de la litiu la cesiu a aceleiași halogenuri.

De asemenea, s-a observat că diferența Δ dintre distanțele interionice * a două săruri haloide cu un metal alcalin oarecare este aproximativ constantă; la fel, dacă luăm în considerare sărurile unui halogen oarecare cu două metale alcaline succesive.

Așa, de exemplu, diferența între distanțele interionice ale LiF și LiCl este de 0,56 Å și este aproape aceeași cu diferența dintre distanțele interionice ale NaF și NaCl, sau între bromurile și iodurile de Li, Na, K, Rb (0,25; 0,25; 0,24; 0,23); de asemenea și diferența între distanțele interionice ale halogenurilor cu aceeași pereche de metale alcaline, de exemplu NaF cu KF, NaCl cu KCl etc. este aproape constantă și egală cu 0,35 ~ 0,33 (tabela 15).

Tabela 15

Distanțele interionice ale sărurilor haloide alcaline de tipul structural al clorurii de sodiu

	Li	Δ	Na	Δ	K	Δ	Rb	Δ	Cs
F	2,01	*0,30*	2,31	*0,35*	2,66	*0,16*	2,82	*0,18*	3,00
Δ	*0,56*		*0,50*		*0,48*		*0,45*		
Cl	2,57	*0,24*	2,81	*0,33*	3,14	*0,13*	3,27		
Δ	*0,18*		*0,17*		*0,15*		*0,16*		
Br	2,75	*0,22*	2,98	*0,31*	3,29	*0,14*	3,43		
Δ	*0,25*		*0,25*		*0,24*		*0,23*		
J	3,00	*0,23*	3,23	*0,30*	3,53	*0,13*	3,66		

De aici se poate trage concluzia că atomii sau ionii, deși n-au o formă definită, pot fi considerați că ocupă în cristal un spațiu corespunzător sferei lor de acțiune, avînd deci o rază de acțiune constantă, suma razelor a doi ioni vecini fiind egală cu distanța interionică.

1. Determinarea razelor particulelor constitutive ale cristalelor

În ipoteza că atomii, respectiv ionii sînt domenii impenetrabile de formă sferică, s-a încercat determinarea dimensiunii lor.

Pe baza determinărilor radiocristalografice se poate obține numai suma razelor a doi atomi sau ioni, respectiv diferența lor. Așa, de exemplu, distanța

* Distanța între doi ioni vecini la cristalele de tip NaCl este egală cu jumătatea laturii cubului elementar, adică jumătate din constanta reticulară.

între un ion de clor și unul de sodiu în rețeaua clorurii de sodiu este egală cu 2,81 Å, ceea ce înseamnă că, în ipoteza că ionii sînt sfere rigide în contact, suma razelor de Na^+ și Cl^- este de 2,81 Å.

Pentru a obține dimensiunile absolute ale particulelor constitutive, s-a pus problema de a se determina în mod independent raza absolută a uneia dintre particule.

a) O metodă practică de determinare a razelor particulelor constitutive a fost imaginată de Landé (1920) în felul următor:

Într-un cristal ionic în care anionii sînt destul de mari ca să vină în atingere între ei, iar cationii sînt așa de mici încît încap tocmai bine în spațiile rețelei anionilor, raza anionului este egală cu jumătatea distanței între doi anioni.

Luînd două serii de cristale ionice de tip NaCl, una cuprinzînd oxidul, sulfura și seleniura de magneziu și alta aceleași combinații ale manganului, se observă că, pe măsură ce anionul se mărește, constanta rețelei (deci și distanța interionică) în cele două serii tinde să se egalizeze.

Astfel distanțele interionice în cristalele citate sînt:

MgO	2,10 Å	MnO	2,24 Å
MgS	2,60 Å	MnS	2,59 Å
MgSe	2,73 Å	MnSe	2,73 Å

La cele două seleniuri distanțele dintre ioni fiind egale, trebuie să conchidem că anionii vin în contact și formează o structură cubică compactă, iar în spațiile rețelei anionilor se așază cationii ca în figura 455.

Din această așezare de particule sferice în contact se pot calcula geometric razele particulelor din triunghiul dreptunghic ABC, în felul următor:

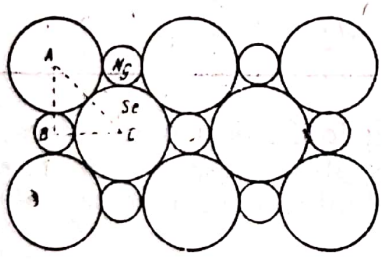


Fig. 455. Determinarea razelor ionice în rețele de tip NaCl (metoda Landé): cercurile mari reprezintă anionii care vin în contact, iar cercurile mici, cationii (plan reticular (100)).

$$AB^2 + BC^2 = AC^2,$$

dar $AB = BC = R_{Se} + R_{Mg} = 2{,}73$ Å.

Înlocuind, avem:

$$2(R_{Se} + R_{Mg})^2 = 2(R_{Se})^2 = 2 \cdot (2{,}73)^2,$$

de unde:

$$R_{Se} = \frac{2{,}73 \cdot \sqrt{2}}{2} = 1{,}93 \text{ Å}.$$

Deci: $R_{Mg} = 2{,}73$ Å $- 1{,}93$ Å $= 0{,}80$ Å*.

Introducînd valoarea aceasta în distanța interionică a rețelei de MgO, se obține $2{,}10 - 0{,}80 = 1{,}30$ Å pentru raza ionului O^{2-} **.

În felul acesta s-au putut obține pe rînd și razele altor ioni.

b) O altă cale simplă pentru determinarea razelor particulelor constitutive se bazează pe măsurătorile refractometrice făcute de I. A. Vasastjerna, ***

* După alte metode: 0,78; 0,65; 0,71; 0,66.
** După alte metode: 1,32; 1,40.
*** Se citește Vazașerna.

în 1923, prin care s-a stabilit raza ionului F^- la 1,33 Å și raza ionului O^{2-} la 1,32 Å.

Aceste valori au servit apoi lui *V. M. Goldschmidt* la deducerea empirică a altor raze ionice, plecînd de la premisa că în rețelele de tipul clorurii de sodiu, de exemplu, particulele vin în atingere și că deci distanța între particule este egală cu suma razelor lor.

Astfel, în rețeaua fluorurii de sodiu distanța între ionul Na^+ și ionul F^- a fost determinată roentgenografic la 2,31 Å. Scăzînd raza ionului de fluor stabilită refractometric, se obține raza ionului de Na^+:

$$2{,}31 \text{ Å} - 1{,}33 \text{ Å} = 0{,}98 \text{ Å}.$$

În mod analog s-au obținut, din distanțele interionice determinate roentgenografic, razele ionice ale halogenilor și ale metalelor alcaline din structurile combinațiilor lor de tip NaCl în valori angström, după cum urmează:

F^-	1,33	Cl^-	1,81	Br^-	1,96	J^-	2,20	
Li^+	0,78	Na^+	0,98	K^+	1,33	Rb^+	1,49	Cs^+ 1,65,

precum și pentru NH_4^+ 1,43.

Procedînd în felul acesta, V. M. Goldschmidt a calculat razele ionice ale majorității elementelor chimice, întocmind, în anul 1926, prima tabelă de raze ionice în structuri de tipul NaCl (cu numărul de coordonare 6).

c) Au fost întocmite și alte tabele de raze ionice. Astfel, un an mai tîrziu, bazat pe considerații de mecanică cuantică, L. Pauling determină razele ionice cu ajutorul formulei:

$$r = \frac{C_n}{Z - S},$$

în care:

Z este numărul de ordine al elementului;

S — efectul de ecranare al învelișului electronic;

$Z—S$ — sarcina efectivă a nucleului;

C_n — o constantă funcție de numărul cuantic principal n al ultimului strat extern de electroni.

El obține pentru oxigen raza ionică 1,40 Å, valoare acceptată și de alți autori, de unde rezultă și pentru celelalte elemente mici diferențe față de valorile calculate inițial de V. M. Goldschmidt. De exemplu: Na^+ 0,95 Å, F^- 1,36 Å etc. Diferențe mai importante apar numai la ionul H^- și la unii ioni bi- și trivalenți.

Măsurări mai recente (1952) a făcut Ahrens, cu rezultate aproape identice cu cele obținute de Pauling. În special în seria lantanidelor dimensiunile ionilor trivalenți au ieșit notabil mai mici decît cele date de V. M. Goldschmidt.

Scanned with OKEN Scanner

N. V. Belov și G. B. Bockii publică în 1954 o nouă tabelă de raze ionice, la baza căreia au luat valoarea medie 1,36 Å pentru ionul de oxigen (O^{2-}).

În figura 456 sînt redate comparativ dimensiunile cîtorva anioni și cationi mai importanți, în ordinea sistemului periodic.

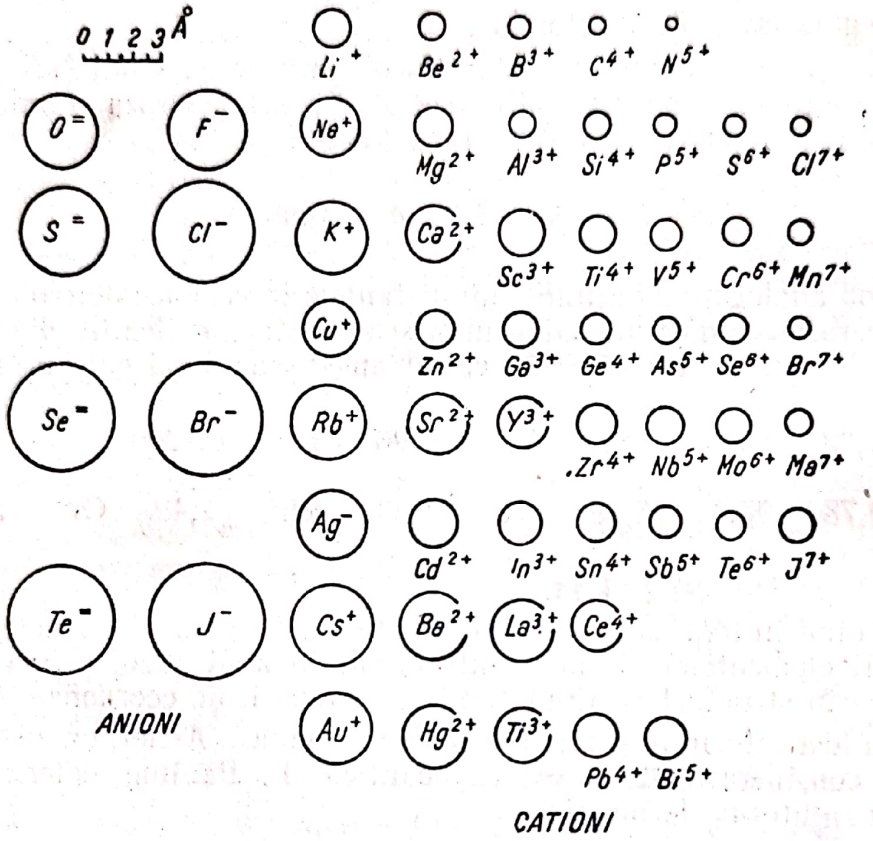


Fig. 456. Dimensiunile ionilor mai importanți.

2. Raze ionice și raze atomice

Din determinările făcute de diverși autori s-au obținut adesea valori diferite pentru dimensiunile particulelor constitutive chiar ale aceluiași element, dacă determinările au fost făcute pe cristale de diferite tipuri structurale cu tipuri deosebite de legături între particule. Astfel, dintr-o rețea ionică se obțin raze ionice, iar dintr-o rețea homeopolară, raze atomice.

Pentru a obține valori comparabile, va trebui să se facă măsurări numai pe *tipuri structurale comensurabile* în care particulele respective se află în aceeași stare fizică, cu același fel de legătură între ele.

Astfel de rețele comensurabile sînt, pe de o parte, rețelele de tip NaCl, rețelele de tip CsCl și cele de tip CaF_2 și, pe de alta, rețelele de tip blendă, wurtzit, cuprit și diamant.

N. V. Belov și G. B. Bockii publică în 1954 o nouă tabelă de raze ionice, la baza căreia au luat valoarea medie 1,36 Å pentru ionul de oxigen (O^{2-}).

În figura 456 sînt redate comparativ dimensiunile cîtorva anioni și cationi mai importanți, în ordinea sistemului periodic.

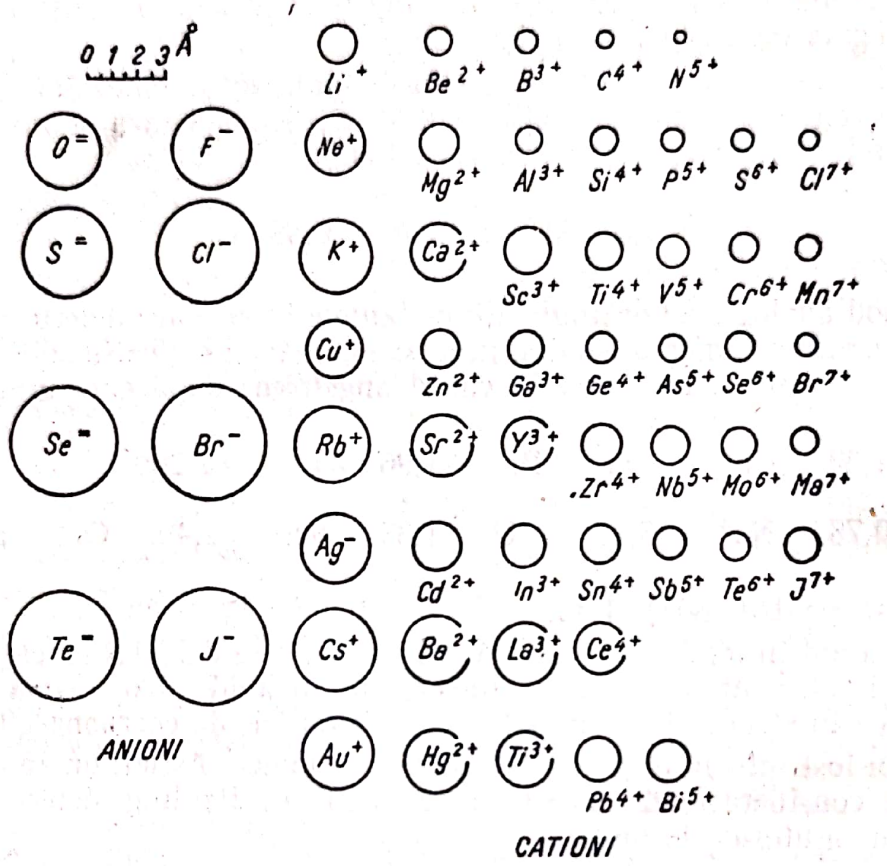


Fig. 456. Dimensiunile ionilor mai importanți.

2. Raze ionice și raze atomice

Din determinările făcute de diverși autori s-au obținut adesea valori diferite pentru dimensiunile particulelor constitutive chiar ale aceluiași element, dacă determinările au fost făcute pe cristale de diferite tipuri structurale cu tipuri deosebite de legături între particule. Astfel, dintr-o rețea ionică se obțin raze ionice, iar dintr-o rețea homeopolară, raze atomice.

Pentru a obține valori comparabile, va trebui să se facă măsurări numai pe *tipuri structurale comensurabile* în care particulele respective se află în aceeași stare fizică, cu același fel de legătură între ele.

Astfel de rețele comensurabile sînt, pe de o parte, rețelele de tip NaCl, rețelele de tip CsCl și cele de tip CaF_2 și, pe de alta, rețelele de tip blendă, wurtzit, cuprit și diamant.

Primele sînt rețele heteropolare, formate din ioni. *Razele ionice* determinate din diferitele tipuri de rețele heteropolare sînt destul de asemănătoare; diferențele razelor ionice ale aceluiași element nu sînt mari (3—5%), ele putînd fi explicate prin coordonarea diferită din fiecare tip reticular considerat.

Din rețelele grupului al doilea de structuri se obțin dimensiuni ce nu pot fi comparate cu cele date de rețelele ionice, fapt pe care V. M. Goldschmidt îl explică prin natura homeopolară a legăturilor dintre particulele constitutive ale acestor structuri. După același tip cristalizează și elementele tetravalente: carbonul (în diamant), siliciul și germaniul. Din rețelele acestui al doilea tip principal se obțin *raze atomice*. Rețelele celor două grupuri de tipuri structurale se zice că sînt *incomensurabile* între ele.

Razele atomice ale metalelor pot fi determinate direct din măsurările roentgenometrice, luînd jumătate din distanțele interatomice determinate experimental.

Așa, de exemplu, razele atomice, în angströmi, ale metalelor alcaline sînt: Li^0 1,52; Na^0 1,85; K^0 2,32; Rb^0 2,44; Cs^0 2,66.

În tabela 16 este reprodus sistemul periodic al elementelor în care sînt redate razele ionice pentru numărul de coordonare 6 și razele atomice pentru numărul de coordonare 12.

Variația razelor atomice, respectiv ionice în sistemul periodic. V. M. Goldschmidt a observat că *dimensiunile particulelor constitutive ale cristalelor variază periodic cu numărul de ordine al elementului și cu starea lui fizică.*

Studiind sistemul periodic al elementelor, se poate observa o anumită periodicitate în variația dimensiunilor particulelor constitutive, în funcție de valența particulei și de apariția periodică a noilor straturi de electroni. Astfel:

a) În fiecare perioadă (orizontal), dimensiunile ionilor pozitivi se micșorează de la stînga la dreapta, cu creșterea numărului atomic, adică pe măsură ce crește valența. De exemplu:

Nr. de ordine	19	20	21	22
Elementul	K^{1+}	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}
Raza ionică, în Å	1,33	1,06	0,83	0,64

b) Invers, în fiecare grupă (vertical), raza particulelor de aceeași valență crește cu numărul învelișurilor de electroni, deci cu numărul de ordine. Exemplu: metalele alcaline, alcalino-teroase etc.:

Nr. de ordine	3	11	19	37	55
Elementul	Li^{1+}	Na^{1+}	K^{1+}	Rb^{1+}	Cs^{+1}
Raza ionică, în Å	0,70	0,98	1,33	1,49	1,65

O excepție fac pămînturile rare a căror rază ionică scade cu numărul atomic, deși toate au aceeași sarcină electrică, de la La^{3+} ($Z = 57$) cu raza 1,22 Å pînă la Lu^{3+} ($Z = 71$) cu raza 0,99 Å, fenomen numit *contracția lantanidelor* și care se explică prin structura specială a învelișurilor electronice (v.p. 446). În mod analog se comportă actinidele Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am.

Aceleaşi variaţii periodice, cu aceleaşi excepţii în grupa pămînturilor rare, se observă şi la razele atomice ale elementelor.

c) Pe de altă parte, se constată că *la acelaşi element raza particulei constitutive variază cu starea de ionizare a particulei, şi anume: creşte cu numărul sarcinilor negative şi scade cu creşterea sarcinilor pozitive.* Exemple:

Fe^{3+}	0,67	Te^{4+}	0,89	Pb^{4+}	0,84
Fe^{2+}	0,83	Te^{0}	1,33	Pb^{2+}	1,32
Fe^{0}	1,27	Te^{2-}	2,11	Pb^{0}	1,74
				Pb^{4-}	2,15

Aceste variaţii datorite structurii particulelor constitutive pot fi reprezentate diagramatic, înscriind în unităţi Å pe ordonată razele particulelor constitutive (atomi, respectiv ioni) ale cristalelor în funcţie de numărul de ordine al atomilor pe abscisă (fig. 457).

3. Numărul de coordonare

Cercetări amănunţite au arătat că dimensiunile particulelor constitutive determinate de structura şi de starea lor fizică nu sînt totuşi absolut constante, ele putînd fi influenţate de natura specifică şi sarcina electrică a particulelor imediat învecinate, precum şi de numărul şi modul de aşezare a acestora, adică de numărul de coordonare.

Aceşti factori pot să deformeze particulele constitutive ale cristalelor, adică să le polarizeze, cum vom vedea mai departe.

Numărul de coordonare este o noţiune împrumutată din chimie, de la principiul de coordonare moleculară al lui Werner. În structurile cristaline se observă totdeauna tendinţa particulelor constitutive (atomi sau ioni) de a se înconjura în mod simetric cu alte particule de acelaşi semn sau de semn contrar, constituind configuraţii atomice sau ionice sub forme poligonale şi poliedrice.

În planşa IX sînt redate cîteva posibilităţi de coordonare cunoscute în structurile cristaline:

Numărul de coordonare 1: CO, O_2, cu reţea moleculară şi radicalii electronegativi S_2^{2-}, SAs^{2-}, SSb^{2-}.

Numărul de coordonare 2, cu două moduri de coordonare: CO_2 şi H_2O, reţele moleculare.

Numărul de coordonare 3, cu două moduri de coordonare: *a)* un atom în centrul unui triunghi echilateral, ca la reţeaua grafitului şi a azoturii de bor BN şi la radicalii CO_3^{2-}, NO_3^-, BO_3^{3-}; *b)* ClO_3^- cu atomii de clor şi de oxigen în plane diferite; la fel la BrO_3^-, JO_3^-, SO_3^{2-}.

Numărul de coordonare 4, cu mai multe posibilităţi de aşezare: *a)* toate particulele în acelaşi plan, de exemplu $PtCl_4^{2-}$; *b)* particulele centrale într-un plan, iar cele înconjurătoare în alt plan, ca, de exemplu, la structurile ionice stratificate tetragonale; *c)* o altă posibilitate este aşezarea tetraedrică în jurul unei particule centrale: diamant, blendă, SiO_4^{4-}, NO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}.

Numărul de coordonare 5: *a)* o particulă în centrul unei bipiramide

trigonale înconjurată de cinci particule așezate în colțurile bipiramidei; *b)* o particulă în centrul unei piramide tetragonale, ca la millerit NiS.

Numărul de coordonare 6: *a)* grupare octaedrică, de exemplu sarea gemă, galena, $PtCl_6^{2-}$; *b)* o particulă în centrul unei prisme trigonale, de exemplu nichelina (1As: 6Ni), molibdenitul; *c)* o particulă în centrul unui romboedru cu fețe bazale, de exemplu nichelina (1Ni: 6As).

Numărul de coordonare 7; prismă trigonală combinată cu o piramidă pătratică, de exemplu antimonitul Sb_2S_3.

Numărul de coordonare 8: *a)* grupare cubică în jurul unui atom central, de exemplu Cs în CsCl, Feα; *b)* poliedru cu fețe triunghiulare și opt colțuri, de exemplu Zr în zircon $ZrSiO_4$ și Ca în scheelit $CaWO_4$ și în anhidrit $CaSO_4$; *c)* poliedrul „cubul Thomson", de exemplu Cu în $CuAl_2$, K în KHF_2.

Numărul de coordonare 12: *a)* un poliedru cubooctaedric centrat, la structurile cubice cu fețele centrate (Cu, Au, Feγ); *b)* un poliedru analog denumit „cubooctaedrul hexagonal", la structurile hexagonale compacte (Mg); *c)* un poliedru format din doi tetraedri corelați (aliaje Laves, $MgCu_2$); *d)* poliedru dodecaedric format din combinația dodecaedrului pentagonal cu octaedrul, cu 12 fețe și 8 colțuri, de exemplu K în $K_3Co(NO_2)_6$.

La structuri mai complicate și mai puțin simetrice, numărul de coordonare este mai greu de precizat. Așa, de exemplu, dacă în cazul magneziului cei 12 atomi care înconjură un atom central sînt așezați la distanțe aproape egale (6 atomi la distanța 3,190 Å și 6 la distanța 3,202 Å), la cadmiu, a cărui structură este analogă cu aceea a magneziului, distanțele se diferențiază mai mult, încît va trebui să notăm numărul de coordonare sub forma (6 + 6). Cînd diferențele devin prea mari, se iau în considerare numai atomii cei mai apropiați din „prima aproximație".

Rezultă din cele de mai sus că pentru un anumit număr de coordonare sînt posibile mai multe modalități de coordonare avînd simetrii diferite.

Influența numărului de coordonare asupra dimensiunilor particulelor constitutive. Calculîndu-se distanțele dintre particulele constitutive din diferite tipuri de structuri reticulare și determinînd dimensiunile particulelor respective, s-a observat de la început că distanțele interionice (respectiv interatomice) variază după numărul de coordonare și felul de coordonare.

Astfel, din studiul sărurilor haloide de amoniu, care pot cristaliza în două forme cristalografice diferite, atît în structura clorurii de sodiu cu numărul de coordonare 6 (la temperaturi de peste 184°C) cît și în structura clorurii de cesiu cu numărul de coordonare 8 (la temperaturi sub 184°C), s-a observat o diferență de 2,9% între distanțele interionice calculate din cele două tipuri de rețele. Distanțele interionice sînt cu cca. 3% mai mari în rețeaua cu numărul de coordonare 8.

Exemple de dependență a distanțelor interionice de numărul de coordonare:

Substanța	tip NaCl (nr. de coordonare 6)	tip CsCl (nr. coordonare 8)	diferența NH_4 — anion
NH_4Cl	3,27 Å	3,35 Å	2,8%
NH_4Br	3,41 Å	3,51 Å	2,9%

Razele ionice cresc deci cu cît numărul de coordonare este mai mare. Această influență este constantă și poate fi utilizată drept coeficient de corecție în calcularea dimensiunilor particulelor din diferitele tipuri de rețele comensurabile ce aparțin aceluiași tip principal.

Dacă se ia ca unitate raza ionică din tipul structural NaCl cu număr de coordonare 6, rapoartele față de razele ionice din tipuri structurale cu alte numere de coordonare sînt următoarele:

Nr. de coordonare	12	8	6	4
Raportul distanțelor interionice	1,12	1,03	1	0,94

De asemenea și razele atomice ale elementelor variază în funcție de numărul de coordonare și felul de așezare. Considerînd dimensiunile particulelor constitutive ale elementelor și aliajelor lor și luînd ca unitate distanța interatomică dintr-o rețea compactă cu numărul de coordonare 12, se observă la tipurile structurale cu număr de coordonare mai mic un *efect de contracție* a cărui valoare mijlocie este redată de următoarele cifre:

Nr. de coordonare	12	8	6	4	3
Raportul distanțelor interatomice	1	0,98	0,96	0,88	0,81

Exemple de raze atomice, în Å, ale cîtorva elemente metalice în funcție de numărul de coordonare:

Nr. de coordonare	Elemente								
	Ag	Al	Au	Cu	Fe	Mg	Pt	Sn	Zn
12	1,44	1,43	1,44	1,28	1,27	1,60	1,38	1,59	1,36
8	1,40	1,39	1,40	1,24	1,24	1,55	1,34	1,54	1,33
4	—	—	—	—	—	—	—	1,40	—

S-a stabilit că valoarea contracției în rețelele metalice și de aliaje la trecerea de la numărul de coordonare 12 la numărul de coordonare 8, respectiv 6 și 4 este de 2,3%, respectiv 4% și 12%.

Din cele expuse mai sus, rezultă că *distanțele dintre particule sînt cu atît mai mari cu cît simetria coordonării este mai mare și invers, ele se micșorează cînd simetria scade, iar numărul de coordonare descrește.*

Este deci o *legătură între simetria coordonării și felul de coordonare, prima condiționînd-o pe a doua chiar la același număr de coordonare*, cum s-a văzut în exemplele date în planșa VIII la fiecare număr de coordonare. Ele pot determina tipul structural al unui cristal.

4. Polarizarea

Particulele constitutive ale cristalelor, așezate foarte aproape unele de altele în rețelele cristaline, pot produce influențe electrice reciproce al căror rezultat este deformarea învelișului electronic al particulelor, electronii fiind deplasați din poziția lor de echilibru față de nucleul atomic.

Acțiunea deformantă pornește de la cationi, care exercită o atracție electrostatică asupra învelișului de electroni al anionilor, în urma căreia sferele de acțiune ale celor doi ioni se întrepătrund, avînd ca rezultat micșorarea distanței dintre particule, deci scurtarea razei ionice.

Prin această deformare anionul se polarizează, dînd naștere unui dipol electric * în care centrul de greutate al sarcinilor negative electronice nu mai coincide cu nucleul atomic pozitiv, ci este deplasat cu distanța δ. Produsul acestei distanțe cu sarcina electrică deplasată Ze se numește *moment electric*, $\mu = Z.e.\ \delta$. Valoarea lui depinde de gradul de deformare al învelișului electronic, precum și de puterea polarizantă a cationului.

Puterea de polarizare a cationilor crește cu cît sarcina lor electrică pozitivă este mai mare și cu cît dimensiunea (raza) lor este mai mică.

Ca o măsură a puterii de polarizare a unui cation se ia raportul dintre sarcina sa ionică cu pătratul razei ionice respective. Aceste valori numerice pot fi comparate numai la ionii care au aceeași structură.

Așa, de exemplu, *pentru ionii cu octete* (structura gazelor inerte), *în aceeași perioadă* (deci cu același număr de electroni) *valorile cresc cu valența:*

Perioada a III-a	Na^{1+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	
	1,04	3,29	9,23	26,30	
Perioada a IV-a	K^{1+}	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	
	0,57	1,78	4,35	9,76	
Perioada a V-a	Rb^{1+}	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}	Nb^{5+}
	0,45	1,24	2,67	5,28	10,50

Puterea polarizantă depinde și de structura învelișurilor electronice: ionii grupelor principale cu structuri de gaze inerte (octet) sînt mult mai slab polarizanți decît ionii grupelor secundare cu învelișuri de 18 electroni, chiar dacă dimensiunile lor ar fi analoge.

Așa, de exemplu, în comparație cu valorile ionilor cu octet, date mai sus, valorile pentru ionii metalelor din grupele secundare de tip cuproid sînt mult mai mari:

Perioada a IV-a	Zn^{2+}	Ga^{3+}	Ge^{4+}	
	2,90	7,80	20,66	
Perioada a V-a	Ag^{1+}	Cd^{2+}	In^{3+}	Sn^{4+}
	0,78	1,88	3,54	7,30

* Dipolul este un sistem de două sarcini electrice sau mase magnetice egale care acționează simultan fără să se confunde una cu alta. Distanța între sarcini, respectiv mase fiind l și valoarea fiecărei sarcini (mase) fiind m, dipolul se caracterizează prin momentul său $m \cdot l = \mu$. Cînd momentul este zero, atunci centrele celor două sarcini coincid (particule constitutive nepolarizate). μ se măsoară în Debye; $D = 10^{-18}$ u.e.s.cm.

Pe de altă parte, posibilitatea de deformare, adică *polarizarea anionilor, creşte cu cît volumul, respectiv raza anionului este mai mare.*

Un indiciu asupra uşurinţei sau dificultăţii cu care învelişul electronic al unui ion poate fi deformat este factorul de proporţionalitate α din relaţia

$$\mu = \alpha E,$$

în care μ reprezintă momentul electric indus în ion şi E, tensiunea cîmpului electric inductor.

Raza ionică fiind o funcţie a numărului de ordine al elementului şi a stării lui de ionizare, rezultă că:

a) Polarizarea unui ion creşte cu numărul de ordine, într-o serie de elemente cu aceeaşi valenţă. De exemplu, în seria halogenilor, fluorul cu raza ionică 1,33 Å nu este polarizabil, pe cînd iodul cu raza cea mai mare 2,20 Å, este cel mai puternic deformabil. Valoarea factorului α creşte de la F^- la J^-:

	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
$\alpha \cdot 10^{24}$ cm^3	0,99	3,05	4,17	6,28

b) Polarizarea creşte cu electronegativitatea, adică cu numărul sarcinilor negative care sînt din ce în ce mai slab legate de nucleu, şi invers, scade cu creşterea numărului de sarcini pozitive, ceea ce este explicabil prin legarea din ce în ce mai puternică a electronilor de nucleele treptat mai electropozitive.

De exemplu:

	Na^{1+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}
$\alpha \cdot 10^{24}$ cm^3	0,182	0,12	0,065	0,043

Din cele de mai sus, este de aşteptat să apară puternice efecte de polarizare la combinarea cationilor puternic polarizanţi (cuproionii) cu anioni-elementari mari uşor polarizabili (ca, de exemplu, Ge^{4+} cu J^-).

Aceste fapte ies în evidenţă prin compararea distanţelor ionice ale sărurilor haloide de metale alcaline (cu octet) cu acelea ale sărurilor haloide de Cu şi de Ag (cu 18 electroni externi).

Tabela 17

Distanţele interionice la sărurile haloide ale metalelor alcaline şi ale metalelor cuproide calculate aditiv (în paranteze) **şi măsurate roentgenografic**

R_A \ R_X		Cl^- 1,81	Br^- 1,96	J^- 2,20
Na^+	0,98	(2,79) 2,81	(2,94) 2,98	(3,18) 3,23
K^+	1,33	(3,14) 3,14	(3,29) 3,29	(3,53) 3,53
Cu^+	0,96	(2,77) 2,34	(2,92) 2,46	(3,16) 2,62
Ag^+	1,13	(2,94) 2,77	(3,09) 2,88	(3,33) 2,99

Tabela 17 cuprinde razele ionice ale halogenilor Cl, Br, J și ale metalelor monovalente Na, K, Cu și Ag, precum și distanțele interionice ale combinațiilor lor. Cifrele din paranteză reprezintă distanțele interionice calculate aditiv, iar sub ele sînt trecute valorile măsurate roentgenografic. La sărurile haloide ale metalelor alcaline cele două valori sînt foarte apropiate, chiar identice, în cazul halogenurilor de potasiu, ceea ce dovedește slaba putere polarizantă a alcaliilor, chiar față de anionul J^- cu raza cea mai mare. În schimb, puterea deformantă a argintului și, mai mult, a cuprului se observă începînd de la cloruri. Suma razelor ionice în AgCl este de 1,13 + + 1,81 = 2,94 Å, pe cînd distanța interionică măsurată roentgenografic este numai 2,77 Å. La AgJ efectul este și mai marcat, distanța interionică măsurată fiind 2,99 Å, în loc de 3,33 Å, calculată aditiv.

Așa cum se vede din această tabelă, *efectul polarizării particulelor constitutive ale cristalelor este scurtarea distanțelor între particule, datorită deplasării învelișului electronic al anionilor înspre cationi*. Aceasta are o mare influență asupra tipului structural al cristalului.

Același lucru se observă și la formarea radicalilor sau ionilor complecși. Așa, de exemplu, în complexul CO_3^{2-} din calcit, distanța C—O este numai 1,26 Å, pe cînd raza unui singur ion de O^{2-} este 1,32 Å (v. fig. 498).

Prin polarizarea mai accentuată, *simetria structurilor cristaline scade, schimbîndu-se și tipul structural*. Astfel, tipul de rețea ionică cu numărul de coordonare 6 al sărurilor haloide ale metalelor alcaline degenerează treptat, trecînd la rețele cu numărul de coordonare 4, la rețele ionice stratificate (polarizate) și chiar la rețele moleculare, — pe măsură ce se trece la compuși haloizi ai elementelor cu cationi de tip cuproid (Cu, Ag, Pb) și de la fluoruri la ioduri.

C. Factorii care determină tipul structural al cristalelor

Cercetările cristalochimice au arătat că este o strînsă legătură între structura unui cristal și dimensiunile (razele) atomilor sau ionilor ce constituie cristalul.

Aceste dimensiuni, după cum s-a văzut, sînt o funcție a numărului de ordine și a stării de ionizare a particulelor atomice. Valorile acestor dimensiuni nu sînt mărimi fixe, ci pot fi influențate de felul de legătură a particulelor, deci de natura particulelor învecinate, precum și de numărul și de felul de așezare a acestora; cu alte cuvinte, particulele constitutive ale cristalelor pot fi mai mult sau mai puțin deformate, adică polarizate.

Elementele care condiționează structura unui cristal sînt cuprinse în legea fundamentală a cristalochimiei a lui V. M. Goldschmidt, care se enunță astfel:

Structura unui cristal este condiționată de cantitatea și mărimea relativă, precum și de starea de polarizare a particulelor sale constitutive, care sînt atomii, ionii sau grupele de atomi, respectiv de ioni.

Considerînd că particulele constitutive ale cristalelor au o formă sferică şi că este o strînsă legătură între structura unui cristal şi dimensiunile acestor particule sferice, rezultă că de rigiditatea sau polarizarea lor va depinde şi tipul de structură al cristalului.

1. Influenţe geometrice

În cazul cînd dimensiunile particulelor constitutive ale unui element într-o anumită stare de ionizare sînt constante — particulele fiind sfere rigide (nedeformabile, nepolarizabile), deci influenţa polarizării neglijabilă, — între razele atomice, respectiv ionice ale elementelor ce constituie cristalul vor exista rapoarte geometrice bine definite. Aceste rapoarte geometrice determină modul de aşezare a particulelor unele faţă de altele, numărul lor de coordonare, deci însuşi tipul structural al cristalului, care este acela al *reţelelor de coordonare*.

Tendinţa particulelor constitutive ale cristalelor este de a se grupa unele lîngă altele în aşa fel încît să ocupe spaţiul pe cît posibil mai complet, rămînînd foarte puţin loc gol între ele, constituind *structuri compacte*.

1) *Astfel de structuri compacte sînt realizate în primul rînd la cristale constituite dintr-un singur fel de particule sau din mai multe feluri de particule, însă de aceeaşi dimensiune.*

Există două moduri de aşezare a unor particule sferice egale în aşa fel încît să ocupe cel mai mic spaţiu posibil: structura cubic-compactă şi structura hexagonal-compactă.

În plan, aşezarea cea mai strînsă a unor sfere sau bile egale este în şiruri alternante, centrele de greutate ale sferelor ocupînd nodurile unei reţele cu ochiuri triunghiuri echilaterale, aşezate alternativ cu vîrfurile în sus, respectiv în jos. Într-un astfel de plan de bile strîns aşezate, fiecare bilă este înconjurată simetric de alte şase bile, prin centrul fiecărei bile trecînd o axă senară. Între două şiruri de bile se formează două rînduri de goluri alternative cu centrele pe două linii apropiate (2-2 şi 3-3) paralele cu linia centrelor bilelor (1-1); aceste goluri corespund cu centrele triunghiurilor echilaterale alternative de mai sus (fig. 458, *a*).

Peste acest strat de bile se poate aşeza un al doilea strat identic, în aşa fel încît fiecare bilă din stratul al doilea să se aşeze în golul dintre trei bile ale primului strat. Centrele bilelor din stratul al doilea se proiectează în golurile situate pe aceeaşi linie (de exemplu, 2-2), corespunzătoare centrelor triunghiurilor la fel aşezate ale reţelei primului strat de bile (fig. 458, *b*).

Stratul al treilea poate fi suprapus în două feluri, după cum bilele acestui strat se aşază în primul sau al doilea rînd de goluri alternative dintre două şiruri învecinate ale stratului al doilea.

a) În primul caz, centrele de greutate ale bilelor stratului al treilea se proiectează în centrele triunghiurilor reţelei primului strat corespunzătoare celei de-a doua linii de goluri (3-3) (fig. 458, c_1).

În continuare, stratul al patrulea va avea exact poziţia stratului *1*, stratul *5* vine în poziţia stratului *2*, iar bilele stratului *6* se proiectează peste bilele stratului *3*. Acest mod de aşezare compactă constituie *structura cubică compactă* (fig. 459).

Paralelipipedul elementar al acestei structuri este un cub cu feţele centrate (v. fig. 448). Direcţia perpendiculară pe stratele *1-2-3* este diagonală cubului, axa de simetrie A^3. Exemplu: reţeaua cuprului.

b) În al doilea caz, bilele stratului al treilea se proiectează peste bilele stratului întîi iar poziţia stratului al patrulea va corespunde cu poziţia stratului al doilea (v. fig. 458, c_2). Această construcţie cu simetrie ternară reprezintă *structura hexagonală compactă* (fig. 460).

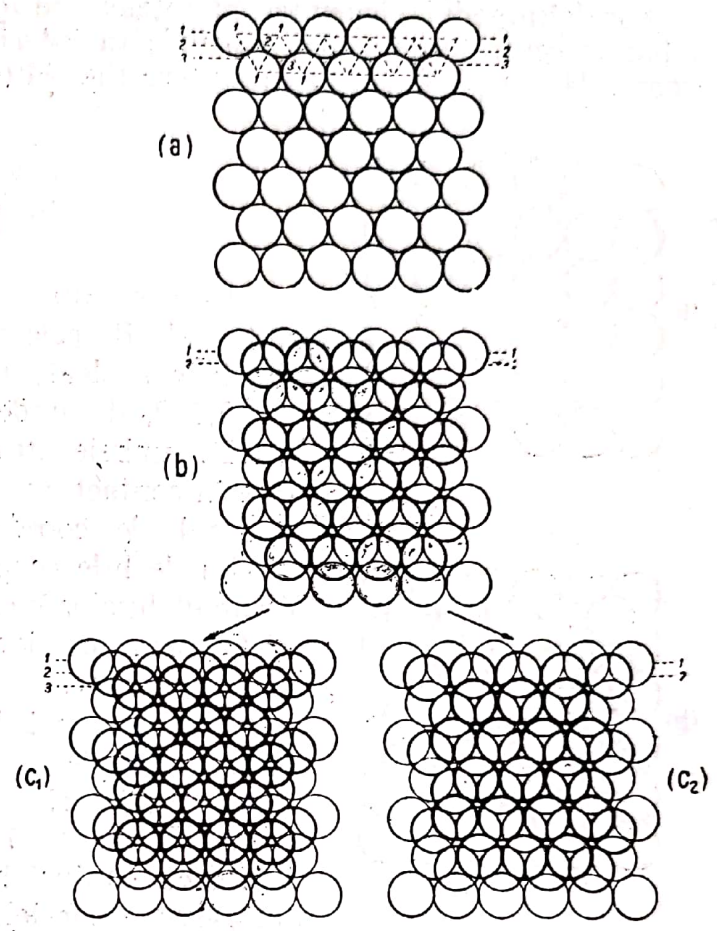


Fig. 458. Aşezarea compactă a particulelor sferice egale: *a* — un strat; *b* — două straturi; *c* — trei straturi; c_1 — aşezarea cubică compactă; c_2 — aşezarea hexagonală compactă.

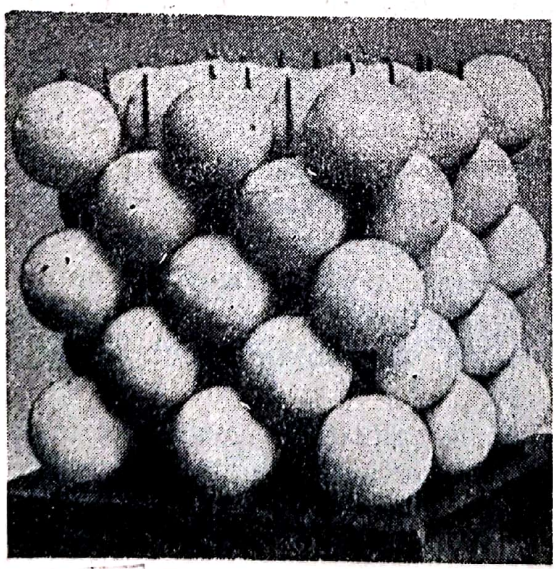


Fig. 459. Structura cubică compactă.

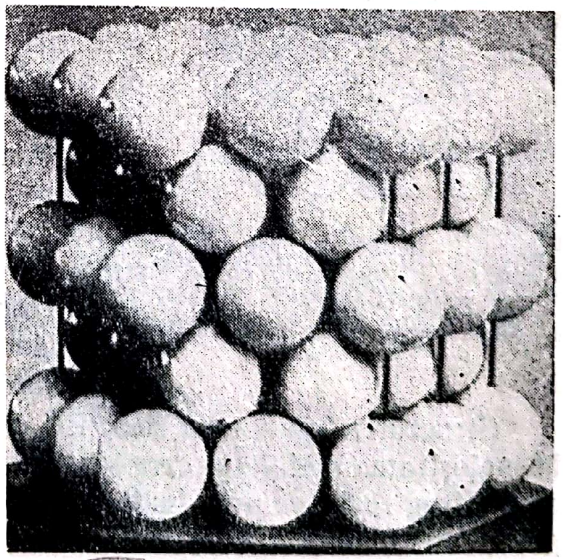


Fig. 460. Structura hexagonală compactă.

Paralelipipedul elementar al reţelei are forma unei prisme hexagonale cu bazele centrate care mai cuprinde în interior trei noduri aşezate pe axe ternare, la cota 1/2 din înălţime (v. fig. 449). Raportul parametrilor $c:a$ este:

$$\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 1{,}633\,.$$

De exemplu, reţeaua magneziului, care prezintă valorile cele mai apropiate de raportul geometric c/a ideal; pentru magneziu $a = 3{,}202$ şi $c = 5{,}199$, de unde $c/a = 1{,}624$.

La ambele structuri compacte, fiecare bilă vine în contact cu douăsprezece bile învecinate, numărul de coordonare este deci 12, numărul maxim de bile ce pot înconjura o singură bilă. Volumul bilelor constituie 74,05% din volumul cristalelor respective, restul (26%) reprezintă volumul golurilor.

Volumul unei bile fiind $4\pi r^3 : 3 = 4{,}18\ r^3$, volumul celulei raportat la o sferă este pentru ambele structuri compacte $5{,}66\ r^3$.

c) O structură ceva mai puţin compactă, dar la care totuşi bilele vin în contact, rezultă din aşezarea paralelă a şirurilor de bile astfel ca centrele lor să formeze o reţea cu ochiurile pătrate. Straturile de bile se suprapun alternativ, astfel ca o bilă să se reazime pe patru bile ale straturilor următoare (fig. 461, *a*, *b*, *c*). Aceasta este *structura cubică centrată intern* cu numărul de coordonare 8 şi volumul celulei 6,13 r^3. Volumul bilelor atinge în această structură 68,1%. De exemplu: reţeaua wolframului (v. fig. 450).

d) O altă posibilitate de aşezare cu bilele în contact este aceea *hexagonală simplă*, în care straturile de bile se aşază cu bilele exact suprapuse, şi în care caz raportul $c:a = 1$, numărul de coordonare este tot 8, dar volumul celulei este mai mare, $6{,}93\ r^3$.

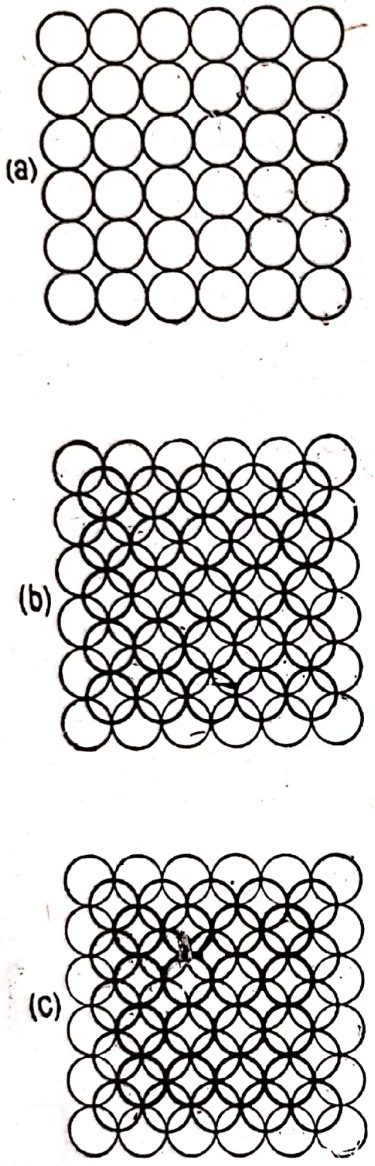


Fig. 461. Aşezare de particule sferice egale după modul cubic centrat intern:
a — un strat; *b* — două straturi; *c* — trei straturi.

Structurile compacte descrise mai sus sînt realizate la gazele inerte şi la majoritatea metalelor care sînt constituite din particule atomice sau ionice ce se atrag reciproc prin forţe neorientate în spaţiu. La reţelele ionice heteropolare ale căror ioni au o configuraţie de gaz inert, se observă aceeaşi tendinţă de a se forma structuri compacte.

Scanned with OKEN Scanner

2) *La cristalele formate din cel puțin două feluri de particule constitutive nepolarizate, edificiul reticular este determinat, pe lîngă compoziția stoechiometrică, de raportul geometric al razelor particulelor ce vin în contact (regula lui Magnus).*

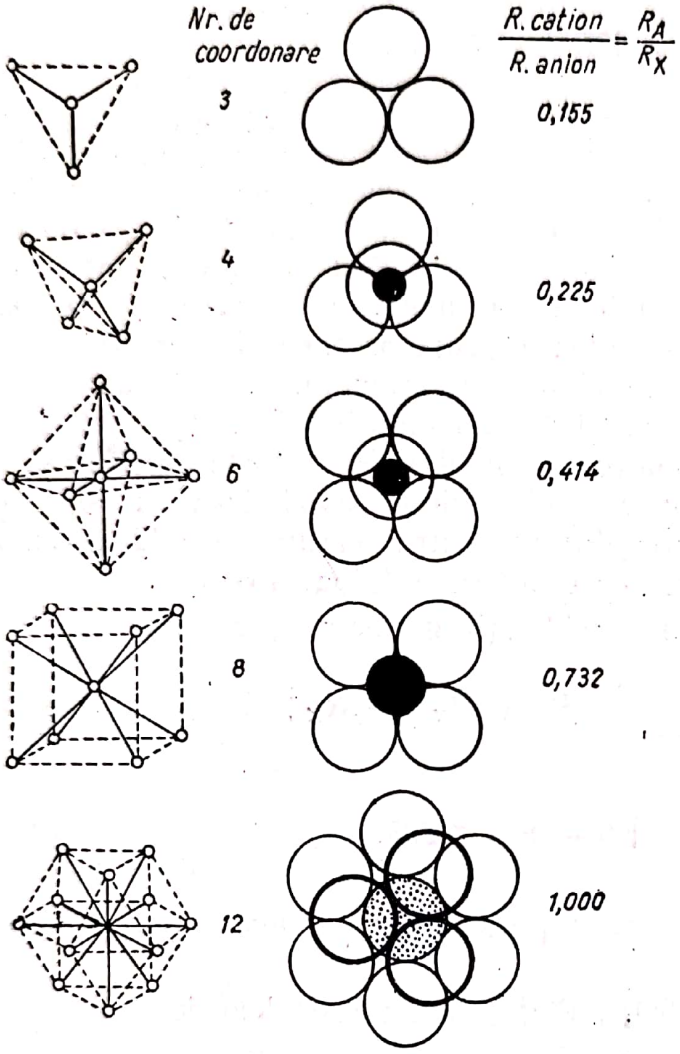


Fig. 462. Posibilități de coordonare a compușilor de tip AX.

La compușii ionici de tip AX, în care raportul numeric între particulele A (cationi) și X (anioni)* este 1 : 1, felul de așezare în spațiu a particulelor diferite unele față de altele în așa fel încît să vină în atingere este determinat de raportul razelor cationilor și anionilor, $R_A : R_X$ (fig. 462).

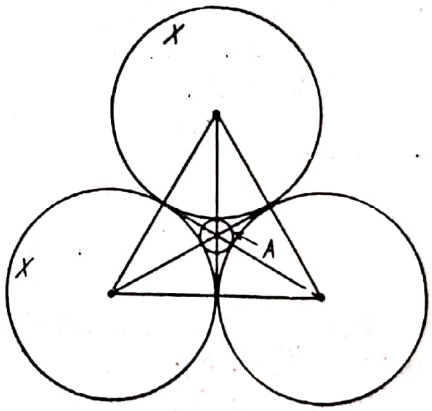


Fig. 463. Calculul raportului razelor ionice la compușii de tip AX. Coordonarea 1 : 3.

a) Astfel, dacă un cation este înconjurat coplanar de trei anioni și toate particulele sînt în contact, raportul razelor celor două feluri de particule, calculat geometric, este $R_A : R_X = 0{,}155$, cum rezultă din figura 463.

Anionii sînt așezați la colțurile unui triunghi echilateral, iar cationul, în centrul triunghiului (numărul de coordonare 3), de unde rezultă că suma razelor anionului și cationului este egală cu două treimi din înălțimea triunghiului. Deci:

$$R_A + R_X = \frac{2}{3} R_X \sqrt{3}$$

$$R_A = \frac{2}{3} R_X \sqrt{3} - R_X,$$

* Presupunînd că anionii sînt, în general, mai mari decît cationii.

de unde:

$$\frac{R_A}{R_X} = \frac{2}{3}\sqrt{3} - 1 = \frac{2}{\sqrt{3}} - 1 = \frac{2-\sqrt{3}}{\sqrt{3}} = 0{,}155.$$

Dacă raza anionului se micşorează, anionii rămîn în atingere cu cationii şi legătura dintre ei subsistă. Dacă însă raza anionilor creşte, cationii şi anionii nu mai vin în atingere, legătura slăbeşte şi configuraţia triunghiulară nu mai este stabilă. Valoarea $R_A : R_X = 0{,}155$, este deci o limită inferioară pentru stabilitatea motivului structural de mai sus. Exemplu: reţeaua azoturii de bor BN.

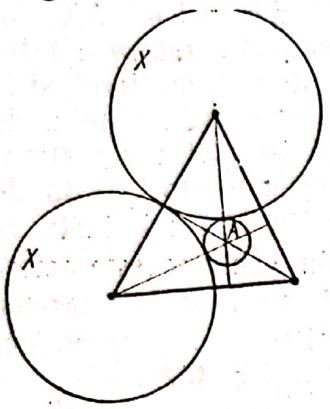


Fig. 464. Calculul raportului razelor ionice la compuşii de tip AX. Coordonarea 1 : 4.

b) Crescînd raza cationului faţă de anioni, la un moment dat, cînd raportul $R_A : R_X = 0{,}225$, se pot grupa patru anioni astfel ca toate particulele să vină în contact, anionii aşezîndu-se la colţurile unui tetraedru în centrul căruia se află cationul (numărul de coordonare 4, fig. 464).

Din consideraţii geometrice, rezultă:

$$R_A + R_X = \frac{1}{2} R_X \sqrt{6},$$

de unde:

$$\frac{R_A}{R_X} = \frac{1}{2}\sqrt{6} - 1 = 0{,}225.$$

Acest motiv structural este stabil între valorile 0,225 şi 0,414 pentru raportul $R_A : R_X$.

Exemple: ionii complecşi SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_4^{4-}; cristalele de ZnS (tipul blendă, tipul wurtzit).

c) La valoarea $R_A : R_X = 0{,}414$, şase anioni pot veni în contact cu un cation, patru coplanar şi cîte unul deasupra şi dedesubt. Motivul structural este octaedric (numărul de coordonare 6).

Considerînd secţiunea pătrată a octaedrului (fig. 465), deducem:

$$R_A + R_X = R_X \sqrt{2},$$

de unde:

$$R_A : R_X = \sqrt{2} - 1 = 0{,}414.$$

Structura este stabilă între valorile 0,414 şi 0,732. Exemplu: structura clorurii de sodiu.

d) În cazul cînd raportul $R_A : R_X = 0{,}732$, anionii se aşază la colţurile unui cub în interiorul căruia vin în contact cu cationul (numărul de coordo-

nare 8). Acest motiv structural este stabil pînă la valoarea 1,37. Din secțiunea diagonală a cubului (fig. 466) rezultă:

$$R_X^2 + 2R_X^2 = (R_A + R_X)^2$$

$$\sqrt{3} \cdot R_X = R_A + R_X$$

$$\frac{R_A}{R_X} = \sqrt{3} - 1 = 0{,}732.$$

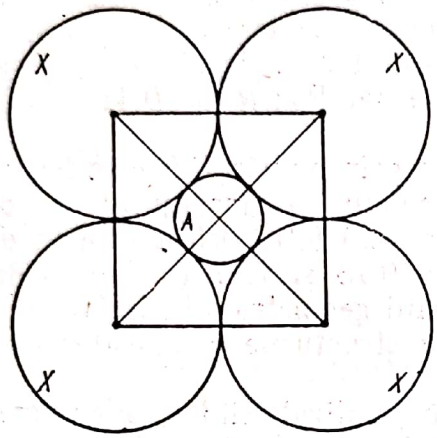


Fig. 465. Calculul raportului razelor ionice la compușii de tip AX. Coordonarea 1 : 6.

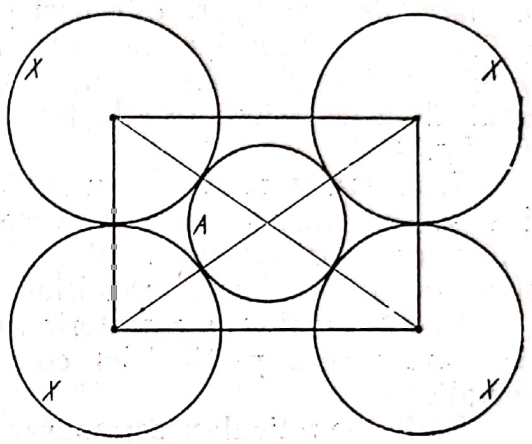


Fig. 466. Calculul raportului razelor ionice la compuși de tip AX. Coordonarea 1 : 8.

La combinații ionice de tip AX nu se întîlnesc numere de coordonare mai mari ca 8. Exemple: structura CsCl, CsBr, CsJ.

În cazul special cînd razele particulelor sînt într-un raport = 1, adică sînt egale, apar structurile compacte (cubică și hexagonală) ale metalelor și aliajelor lor.

În cazul cînd dimensiunile anionilor sînt mai mici decît acelea ale cationilor, atunci raportul $R_A : R_X$ va fi inversul valorilor date mai sus și va reprezenta limita superioară a stabilității structurilor menționate, și anume 6,45, 4,45 și 2,41 pentru numerele de coordonare respective 3, 4 și 6.

Astfel:

structurile de tip ZnS sînt stabile dacă valorile pentru raportul razelor sînt cuprinse între limitele

$$4{,}45 > \frac{R_A}{R_X} > 0{,}22;$$

structurile de tip NaCl sînt stabile în limitele valorilor

$$2{,}41 > \frac{R_A}{R_X} > 0{,}41;$$

structurile de tip CsCl, în limitele

$$1{,}37 > \frac{R_A}{R_X} > 0{,}73.$$

Scanned with OKEN Scanner

În același fel se calculează valorile limită ale rapoartelor razelor și pentru diverse structuri ale combinațiilor de tipul AX_2, ABX_3 etc.

Așa, de exemplu, la cristalele compușilor de tip AX_2, se cunosc următoarele tipuri structurale determinate de rapoartele geometrice ale razelor: tipul cristobalitului, tipul rutilului și tipul fluorinei.

În structura cristobalitului, cationul de siliciu este înconjurat de patru anioni de oxigen, iar fiecare atom de oxigen este legat de doi atomi de siliciu; numărul de coordonare este deci 4 și 2, iar $R_A : R_X$ este cuprins între 0,22 și 0,41 (v. fig. 490). La tipul rutilului numărul de coordonare este de 6 și 3, adică un atom de titan este înconjurat de șase atomi de oxigen, iar în jurul unui atom de oxigen se află trei atomi de titan, iar $R_A : R_X = 0{,}41 - 0{,}73$ (v. fig. 489).

Tipul structural al fluorinei este caracterizat prin numărul de coordonare 8 și 4, ceea ce înseamnă că fiecare cation de calciu este înconjurat de opt anioni de fluor, iar patru cationi de calciu înconjură tetraedric un anion de fluor, raportul razelor $R_A : R_X$ fiind cuprins între 0,73 și 1,37 (v. fig. 488).

În mod analog se caracterizează prin raportul geometric al razelor felul de coordonare a particulelor constitutive și în structurile compușilor mai complicați.

Edificiile reticulare corespunzătoare cazurilor analizate sînt stabile numai în intervalele determinate de raportul razelor ionice, dacă particulele lor constitutive nu sînt polarizate. Astfel, tipul de coordonare octaedric al NaCl (1 : 6) este realizat numai în limitele $0{,}73 > \frac{R_A}{R_X} > 0{,}41$.

2. Influența fenomenelor de polarizare

Există însă compuși de tip AX care cristalizează în structura NaCl, deși raportul razelor este $> 0{,}73$. Așa este cazul oxizilor alcalino-teroși CaO, SrO și BaO, al căror raport $R_A : R_X$ este respectiv 0,80, 0,96 și 1,08. De asemenea, RbBr, RbCl, RbF și CsF cu rapoartele razelor 0,76, 0,82, 1,12 și 1,24 cristalizează tot în structura NaCl.

Aceste abateri de la regula rapoartelor geometrice se datoresc fenomenelor de polarizare, a căror consecință imediată, după cum s-a expus mai sus, este scurtarea distanțelor interionice, micșorarea numărului de coordonare și scăderea simetriei structurii cristalului. Tipul structural al cristalului este determinat în acest caz de polarizarea particulelor sale constitutive.

Prin influența polarizării rețeaua ionică heteropolară cu simetria ridicată degenerează, trecînd prin intermediul unor tipuri structurale mai puțin simetrice la rețelele ionice stratificate și la rețelele moleculare.

La compușii de tip AX s-a văzut, mai sus, exemplul oxizilor metalelor alcalino-teroase, precum și al RbBr și CsF, care, după raportul razelor, trebuia să cristalizeze în tipul CsCl, dar prezintă totuși structura NaCl.

Tot astfel, din cauza polarizării halogenilor, sărurile haloide de cupru cristalizează în *tipul structural al blendei*, iar iodura de argint, în *tipul wurtzi-*

tului, ambele cu număr de coordonare 4 și cu legături analoge covalenței. Un tip structural asemănător este *structura arseniurii de nichel*. Aceste tipuri structurale nu mai prezintă rețele ionice veritabile, ci sînt tipuri intermediare, care fac trecerea spre rețelele moleculare.

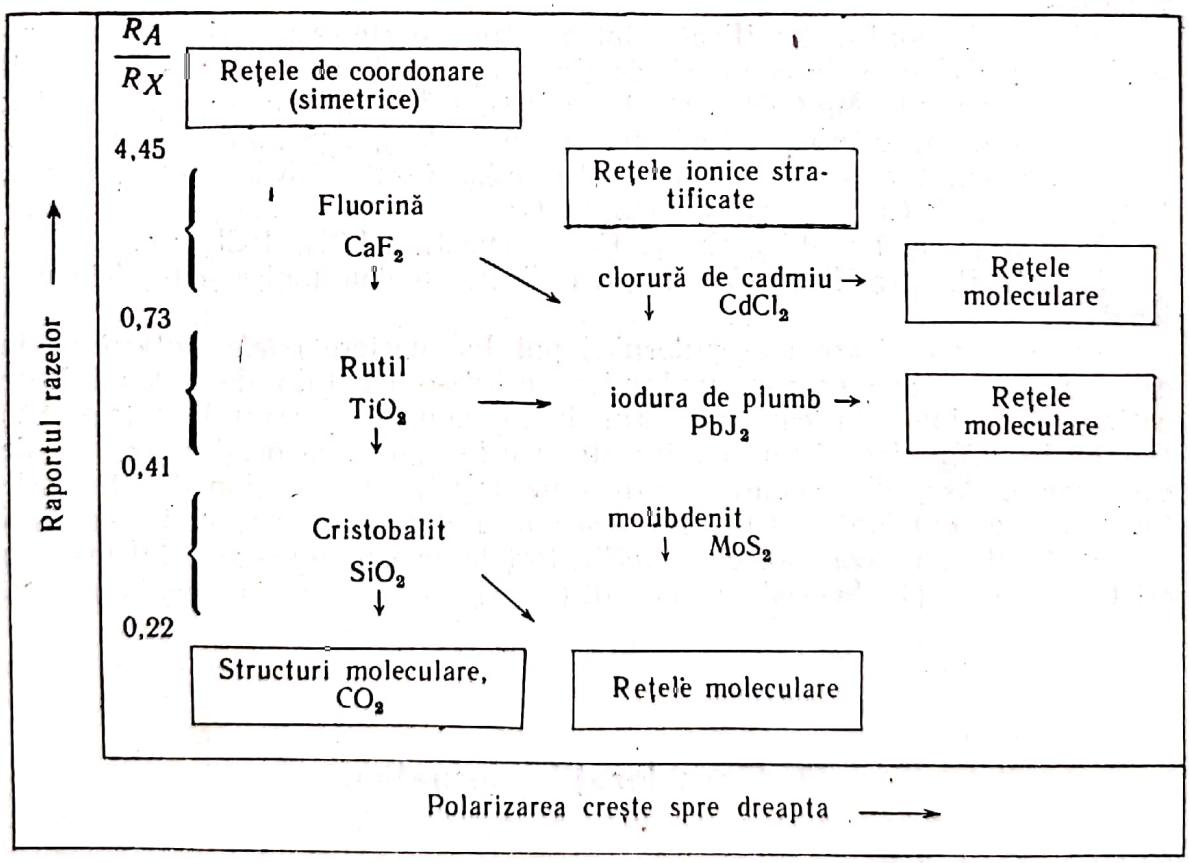
Influența cationilor puternic polarizanți asupra anionilor poate determina *structuri ionice stratificate* chiar la compușii de tip AX, ca, de exemplu, la hidroxidul de litiu (Li^+OH^-), a cărui rețea cu simetrie tetragonală este formată din pachete constituite dintr-un plan de cationi intercalat între două plane de anioni.

Un exemplu clasic, care ilustrează, pe de o parte, influența raporturilor geometrice și, pe de alta, influența polarizării asupra tipului structural al cristalelor, este acela al *compușilor de tip* AX_2 al metalelor bivalente cu halogenii.

În această serie de compuși se poate urmări trecerea de la structurile de coordonare simetrice, la structurile stratificate și cele moleculare (tabela 18). Ionul de fluor fiind cel mai puțin deformabil din seria ionilor de halogeni,

Tabela 18

Influența polarizării asupra structurii compușilor de tip AX_2



fluorurile metalelor bivalente cristalizează în rețele de coordonare al căror tip e determinat de raportul razelor cationului și anionului (tipul fluorinei, tipul rutilului și tipul cristobalitului).

Plecînd de la structura unei fluoruri, de exemplu CdF_2 (tipul fluorinei), și înlocuind F prin Cl, din cauza polarizării clorului, ia naștere o *rețea ionică stratificată* de tipul $CdCl_2$, al cărei paralelipiped elementar este format din trei pachete de Cl-Cd-Cl rotite unele față de altele. Înlocuind clorul prin ionul de iod, cel mai puternic polarizat dintre halogeni, se obține rețeaua stratificată de tipul CdJ_2 cu paralelipipedul elementar din două pachete de J-Cd-J. În tipul PbJ_2 pachetele de J-Pb-J se suprapun exact, un singur pachet într-un paralelipiped elementar (v. fig. 492).

Aceste pachete se întind prin întregul cristal și constituie un fel de moleculă gigantică în interiorul căreia legăturile sînt încă de natură heteropolară. Legăturile dintre pachete sînt însă slabe, de felul legăturilor „van der Waals" dintre molecule, întrucît pachetele își arată mereu stratele externe de anioni care, fiind de același semn, se resping. Distanțele dintre pachete sînt mult mai mari ca distanțele dintre cationi și anioni în interiorul pachetelor, ceea ce explică slaba coeziune dintre ele și clivajul lesnicios după fețele bazale la cristalele corespunzătoare.

În mod analog, în seria bioxizilor metalelor tetravalente, prin înlocuirea oxigenului cu anioni de selen și telur, se poate trece de la tipul rețelei de coordonare a rutilului TiO_2 la rețele stratificate ale $TiSe_2$ și $TiTe_2$ de tip CdJ_2.

Structurile ionice stratificate sînt de altfel foarte răspîndite atît la compușii de tip AX_2 cît și la compușii de tip AX_3, ca, de exemplu: la hidroxizii metalelor bivalente, $Mg(OH)_2$ brucit, $Ca(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$;

la sulfuri și seleniuri, MoS_2 molibdenit, WS_2, ZrS_2, $ZrSe_2$;

la cloruri, bromuri și ioduri de tip AX_2, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $RuCl_2$, $RhCl_2$, $PdCl_2$, $IrCl_2$, $PtCl_2$, $NiBr_2$, $CuBr_2$, ZnJ_2;

la cloruri de tip AX_3, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $RuCl_3$, $RhCl_3$, $IrCl_3$ etc.

Structurile stratificate fac trecerea dintre rețelele ionice și rețelele moleculare.

Printr-o polarizare mai puternică pot lua naștere *rețele moleculare*, în care se desemnează grupări moleculare printr-o legătură de valență între cationi și anioni, în care numărul de coordonare a scăzut la 1 (tip AX) sau 2 (tip AX_2), iar distanța între atomi este mai mică decît în rețelele de coordonare. Așa, de exemplu, în rețeaua $HgCl_2$, fiecare ion de Hg este înconjurat de opt ioni de Cl, dintre care însă doi sînt mult mai apropiați de Hg, încît formează molecule $HgCl_2$. Rețele moleculare se mai întîlnesc la cristalele de iod (J_2) la cristalele de sulf (S_8) și mai ales la compușii organici.

D. Considerații energetice

Starea cristalină, așezarea ordonată a particulelor constitutive în rețea, este mai favorizată din punct de vedere energetic decît starea amorfă, deoarece în procesul de cristalizare se degajează energie (proces exotermic), iar produsul rezultat este mai stabil, avînd un conținut de energie mai mic.

Scanned with OKEN Scanner

Plecînd de la structura unei fluoruri, de exemplu CdF_2 (tipul fluorinei), și înlocuind F prin Cl, din cauza polarizării clorului, ia naștere o *rețea ionică stratificată* de tipul $CdCl_2$, al cărei paralelipiped elementar este format din trei pachete de Cl-Cd-Cl rotite unele față de altele. Înlocuind clorul prin ionul de iod, cel mai puternic polarizat dintre halogeni, se obține rețeaua stratificată de tipul CdJ_2 cu paralelipipedul elementar din două pachete de J-Cd-J. În tipul PbJ_2 pachetele de J-Pb-J se suprapun exact, un singur pachet într-un paralelipiped elementar (v. fig. 492).

Aceste pachete se întind prin întregul cristal și constituie un fel de moleculă gigantică în interiorul căreia legăturile sînt încă de natură heteropolară. Legăturile dintre pachete sînt însă slabe, de felul legăturilor „van der Waals" dintre molecule, întrucît pachetele își arată mereu stratele externe de anioni care, fiind de același semn, se resping. Distanțele dintre pachete sînt mult mai mari ca distanțele dintre cationi și anioni în interiorul pachetelor, ceea ce explică slaba coeziune dintre ele și clivajul lesnicios după fețele bazale la cristalele corespunzătoare.

În mod analog, în seria bioxizilor metalelor tetravalente, prin înlocuirea oxigenului cu anioni de selen și telur, se poate trece de la tipul rețelei de coordonare a rutilului TiO_2 la rețele stratificate ale $TiSe_2$ și $TiTe_2$ de tip CdJ_2.

Structurile ionice stratificate sînt de altfel foarte răspîndite atît la compușii de tip AX_2 cît și la compușii de tip AX_3, ca, de exemplu: la hidroxizii metalelor bivalente, $Mg(OH)_2$ brucit, $Ca(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$;

la sulfuri și seleniuri, MoS_2 molibdenit, WS_2, ZrS_2, $ZrSe_2$;

la cloruri, bromuri și ioduri de tip AX_2, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $RuCl_2$, $RhCl_2$, $PdCl_2$, $IrCl_2$, $PtCl_2$, $NiBr_2$, $CuBr_2$, ZnJ_2;

la cloruri de tip AX_3, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $RuCl_3$, $RhCl_3$, $IrCl_3$ etc.

Structurile stratificate fac trecerea dintre rețelele ionice și rețelele moleculare.

Printr-o polarizare mai puternică pot lua naștere *rețele moleculare*, în care se desemnează grupări moleculare printr-o legătură de valență între cationi și anioni, în care numărul de coordonare a scăzut la 1 (tip AX) sau 2 (tip AX_2), iar distanța între atomi este mai mică decît în rețelele de coordonare. Așa, de exemplu, în rețeaua $HgCl_2$, fiecare ion de Hg este înconjurat de opt ioni de Cl, dintre care însă doi sînt mult mai apropiați de Hg, încît formează molecule $HgCl_2$. Rețele moleculare se mai întîlnesc la cristalele de iod (J_2) la cristalele de sulf (S_8) și mai ales la compușii organici.

D. Considerații energetice

Starea cristalină, așezarea ordonată a particulelor constitutive în rețea, este mai favorizată din punct de vedere energetic decît starea amorfă, deoarece în procesul de cristalizare se degajează energie (proces exotermic), iar produsul rezultat este mai stabil, avînd un conținut de energie mai mic.

După cum s-a arătat mai înainte, particulele constitutive ale unui corp cristalizat sînt legate între ele prin forțe de atracție electrice. De mărimea lor depind o serie de proprietăți ale cristalelor. Așa, de exemplu, duritatea mare și temperatura înaltă de topire a diamantului sînt determinate de legăturile covalente extrem de puternice dintre atomii de carbon. Cristalele substanțelor organice, pe de altă parte, cu legături intermoleculare slabe, de tipul van der Waals, se topesc la temperaturi joase, iar duritatea lor este mică. Este deci important de a se calcula mărimea forțelor electrice care dau stabilitate rețelei cristaline.

Date cu privire la mărimea acestor forțe s-au putut obține în cazul combinațiilor polare.

S-a arătat că la cristalele formate din particule ionice al căror cîmp electric prezintă o simetrie sferică forța de atracție electrostatică (coulombiană) F_1 crește pe măsură ce distanța dintre ioni se micșorează. În același timp însă apare o forță de repulsie F_2, care devine foarte puternică atunci cînd învelișurile electronice ale ionilor vecini vin aproape în contact.

Cele două forțe se echilibrează numai pentru o anumită distanță d_0 între centrele ionilor și numai pentru această valoare a distanței interionice d energia potențială devine minimă (fig. 467).

În acest caz, notînd cu $-\frac{e^2}{d^2}$ forța de atracție F_1 a doi ioni de semn contrar și cu $\frac{b}{d^m}$ forța de repulsie F_2, energia potențială u a unei perechi izolate de ioni poate fi obținută integrînd de la infinit la d expresia forței și poate fi exprimată prin relația:

$$u = \int_{\infty}^{d} \left(-\frac{z^2e^2}{d^2} + \frac{b}{d^m} \right) \delta d$$

sau:

$$u = -\frac{z^2e^2}{d} + \frac{b}{d^{m-1}},$$

în care b și m sînt constante ce se pot determina experimental, z și e fiind valența și sarcina electrică elementară ($4 \cdot 80 \cdot 10^{-10}$ u.e.s.).

Dacă luăm în considerare poziția unei perechi de ioni în cîmpul electric al întregii rețele, rezultă:

$$u = -\frac{\mu z^2e^2}{d} + \frac{b}{d^{m-1}},$$

μ fiind constanta lui Madelung.

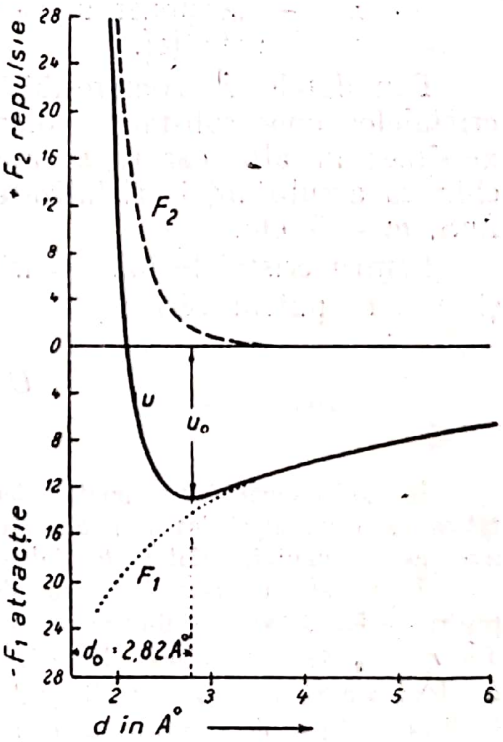


Fig. 467. Curbe energetice reprezentînd variația forței de atracție F_1, a forței de repulsie F_2 și a energiei potențiale rezultate u la o pereche de ioni în rețeaua clorurii de sodiu, în funcție de distanța interionică d:

d_0 — suma razelor de acțiune a celor doi ioni în condiție de echilibru; u_0 — energia potențială minimă a perechii de ioni Na^+ și Cl^-.

Energia este dată în unități din sistemul CGS (erg/pereche de ioni $\times 10^{12}$). Transformarea în kcal/mol se face înmulțind valorile din figură cu $6{,}95 \times 10^{-14}$.

Din considerații electrostatice privind condiția echilibrului dintre forțele de atracție și repulsie pentru o moleculă-gram de substanță cristalină, M. Born stabilește prima formulă pentru calcularea energiei care se eliberează prin aducerea tuturor ionilor unei structuri cristaline de la infinit în pozițiile lor de echilibru, adică *energia reticulară*:

$$U = -N\frac{\mu z^2 e^2}{d}\left(1-\frac{1}{m}\right),$$

în care:

N este numărul lui Avogadro;
μ — constanta lui Madelung;
z — valența ionilor unei combinații binare;
e — sarcina unui electron;
d — distanța interionică;
m — „exponentul de repulsie" calculat din compresibilitatea substanței.

Din datele de compresibilitate care dau forțele necesare comprimării cristalelor unor substanțe polare, s-a calculat $m = 9$ pentru halogenurile alcaline; în alte cazuri m are valori mai mici și care depind de natura chimică a substanței cristalizate, de exemplu: pentru CaF_2, $m = 7$, pentru ZnS, $m = 5$ etc.

Pentru cristalele halogenurilor alcaline m fiind aproximativ egal cu 9 și $z = 1$, putem scrie:

$$U = -N\frac{\mu e^2}{d}\cdot\frac{8}{9}.$$

În mod asemănător se poate calcula valoarea potențialului rețelei unei substanțe cristaline ca suma algebrică a potențialelor de atracție—respingere ale tuturor ionilor din rețea asupra unui ion dat (potențialul electrostatic al unei poziții într-o rețea).

În rețeaua clorurii de sodiu, de exemplu, se poate calcula potențialul electrostatic pentru un ion de sodiu ținînd seama de atracția celor 6 anioni de clor învecinați la distanța $d = r_1 + r_2$, de repulsia celor 12 cationi de sodiu din vecinătatea următoare la distanța $d\sqrt{2}$, de atracția a 8 anioni de clor situați la distanța $d\sqrt{3}$, apoi de repulsia a 6 cationi de sodiu la distanța $d\sqrt{4}$, de atracția a 24 de anioni de clor la distanța $d\sqrt{5}$ ș.a.m.d. (fig. 468). De unde rezultă pentru un mol de NaCl energia:

$$U = N\frac{e^2}{d_0}\left(\frac{6}{\sqrt{1}}-\frac{12}{\sqrt{2}}+\frac{8}{\sqrt{3}}-\frac{6}{\sqrt{4}}+\frac{24}{\sqrt{5}}\cdots\right),$$

în care:

$d_0 = 2{,}8\cdot 10^{-8}$ cm este distanța ionilor de Na și Cl în cristal, iar suma din paranteză este constanta lui Madelung.

Pentru NaCl constanta lui Madelung μ are valoarea 1,7475, iar energia reticulară este $U = 183{,}6$ kcal. Constanta lui Madelung depinde de numărul ionilor (Σn) din formulă și de felul de așezare a ionilor în rețea, de tipul reticular.

În tabela 19 se prezintă constantele lui Madelung (μ) pentru diferite tipuri de structuri.

Scanned with OKEN Scanner

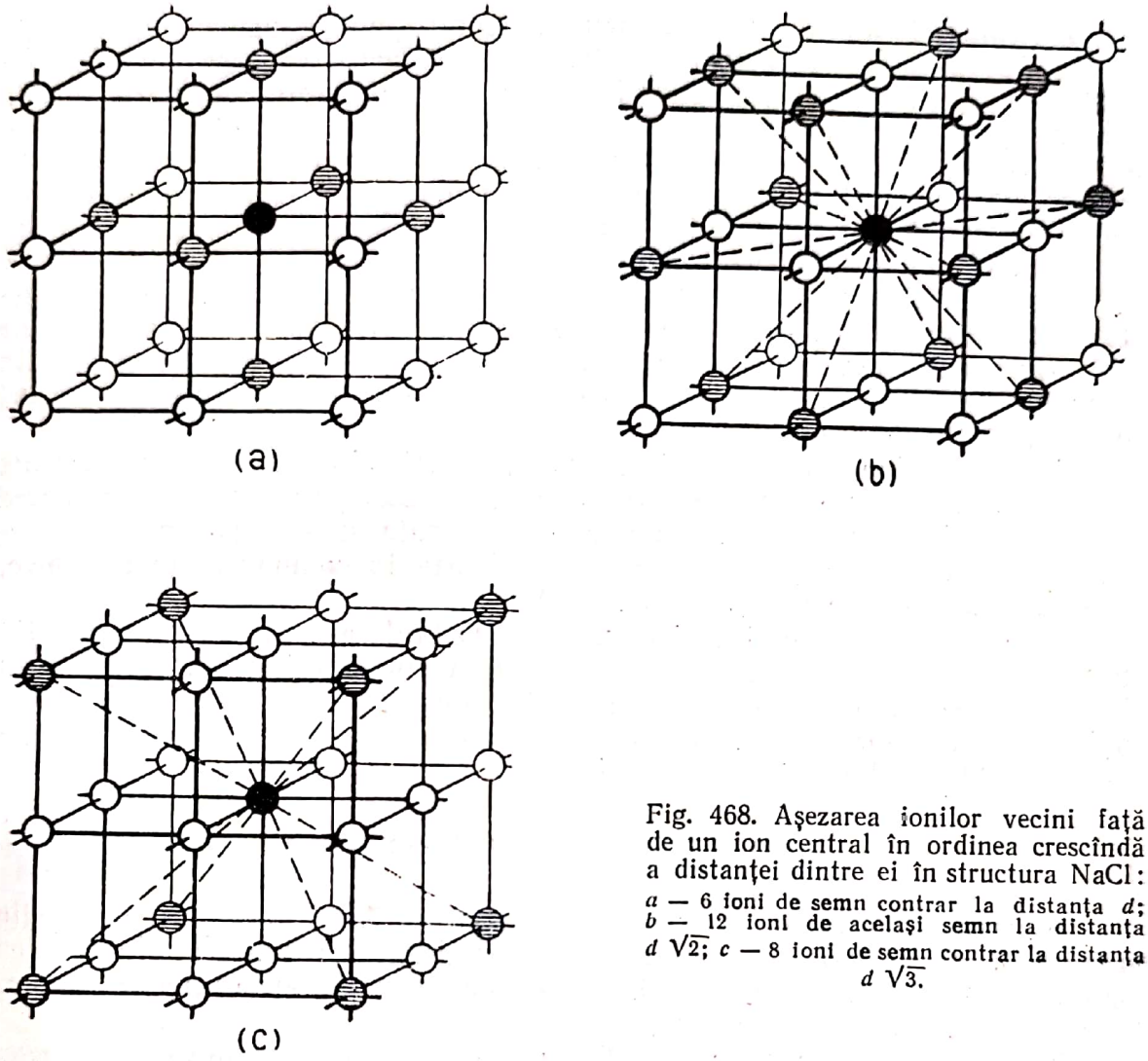


Fig. 468. Așezarea ionilor vecini față de un ion central în ordinea crescîndă a distanței dintre ei în structura NaCl: *a* — 6 ioni de semn contrar la distanța *d*; *b* — 12 ioni de același semn la distanța $d\sqrt{2}$; *c* — 8 ioni de semn contrar la distanța $d\sqrt{3}$.

Tabela 19

Constantele lui Madelung (μ) pentru diferite tipuri de structuri

Structura	Formula	μ	Σn	$\frac{2\mu}{n}$
sare gemă	NaCl	1,75	2	1,75
clorură de cesiu	CsCl	1,76	2	1,76
blendă de zinc	ZnS	1,638	2	1,64
wurtzit	ZnS	1,639	2	1,64
fluorină	CaF_2	2,52	3	1,68
rutil	TiO_2	2,40	3	1,60
iodură de cadmiu	CaJ_2	2,36	3	1,57
corindon	Al_2O_3	4,17	5	1,67

Scanned with OKEN Scanner

Energia reticulară poate fi calculată teoretic numai pentru unele rețele ionice, în special pentru combinațiile de tipul NaCl, în care ionii componenți pot fi asimilați cu corpuscule sferice nedeformabile. Aplicînd relația lui Born la aceste combinații, se constată că atracția electrostatică între ioni și, prin urmare, energia reticulară, este cu atît mai mare cu cît raza ionilor este mai mică. Astfel, în seria homologă a halogenurilor alcaline, energia reticulară calculată este — potrivit așteptărilor — cu atît mai mare cu cît halogenul este mai electronegativ (v. tabela 20).

Pentru cristale cu ioni parțial polarizați a căror formă nu mai este sferică, iar distanțele interionice nu mai corespund sumei razelor, situația devine prea complicată pentru a fi soluționată pe cale teoretică; cu atît mai puțin se poate pune problema calculării energiei reticulare la substanțe cu legături covalente sau metalice.

Energia reticulară poate fi dedusă indirect din datele experimentale cunoscute, prin însumarea algebrică a energiilor care intră în joc la formarea rețelei cristaline sau, invers, prin calcularea lucrului necesar pentru a descompune o moleculă-gram de substanță cristalizată în componentele ei ionice, separate complet unele de altele.

Pentru clorura de sodiu, dispunem de mărimile care intervin în calculul energiei reticulare, necesară pentru separarea completă a ionilor de sodiu și de clor. Se cunoaște, astfel, energia de formare a unui mol de NaCl din sodiu metalic și clor gazos. În această reacție, care este exotermă, se degajează $Q = 98$ kcal pentru un mol de NaCl, conform relației:

$$2[Na] + (Cl_2) = 2\,[NaCl] - 2Q_{NaCl}\,*$$

În procesul constituirii unei molecule-gram de NaCl cristalizat din sodiu metalic și clor gazos au loc o serie de transformări fizice și chimice cu manifestări energetice sub formă de degajare sau de absorbție de căldură (procese exoterme sau endoterme).

Trecerea unui atom-gram de sodiu metalic în stare ionizată este un proces endoterm și consumă + 144 kcal, compuse din următoarele energii:

— căldura atomică de sublimare (sau vaporizare) a sodiului $S_{Na} = +$ + 26kcal/atom-gram;

— căldura de ionizare (detașarea unui electron) a sodiului gazos (proces endoterm) $I_{Na} = +$ 118 kcal/atom-gram.

Pe de altă parte, trecerea unui atom-gram de clor gazos în stare ionizată este un proces exoterm și necesită întîi jumătate din energia de disociere a unui mol de clor $1/2\ D_{Cl_2} = +$ 28,4 kcal/atom-gram (proces endoterm), fiind apoi însoțită de o degajare de căldură pentru ionizarea clorului**, energia de ionizare $E_{Cl} = -$ 87,4 kcal/atom-gram, deci în total:

$$-87{,}4 + 28{,}4 = -59 \text{ kcal/atom-gram.}$$

---

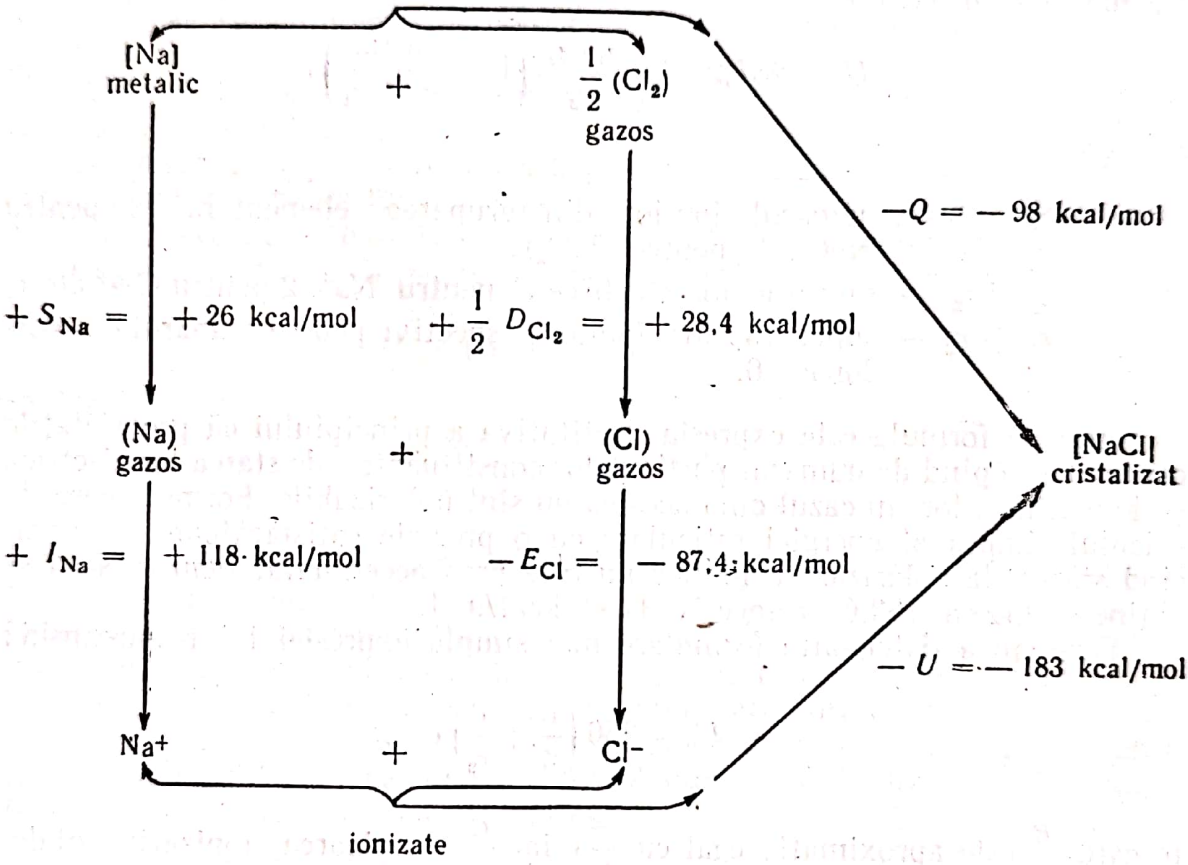
* În paranteze mari sînt cuprinse corpurile în stare solidă, în paranteze mici, corpurile gazoase.

** Energia de captare de electroni, numită „afinitatea pentru electroni", este un proces exoterm.

Unirea cationilor de sodiu cu anionii de clor în rețeaua cristalină a NaCl se face cu degajare de căldură, echivalentă energiei reticulare U:

$$Na^+ + Cl^- = [NaCl] - U$$

Principiul conservării energiei leagă toate aceste mărimi, deoarece căldura de formare a unui mol de NaCl este egală cu suma acestor efecte termice, conform schemei de mai jos *(după Haber-Born)*:



Însumînd algebric mărimile date, în kcal/mol, se obține:

$$U = Q + S_{Na} + I_{Na} + D_{Cl} - E_{Cl},$$

și înlocuind valorile:

$$U = 98 + 26 + 118 + 28{,}4 - 87{,}4,$$

rezultă:

$$U = 183 \text{ kcal/mol}.$$

Rezultă că energia care trebuie cheltuită pentru separarea completă a ionilor rețelei clorurii de sodiu este de 183 kcal/mol.

Dificultatea de a calcula sau evalua energia reticulară din date experimentale prin intermediul procesului ciclic schițat mai sus a condus la încercarea de a găsi relații empirice pentru calcularea acestei importante mărimi.

A. F. Kapustinski dă următoarele expresii pentru energia potențială totală a cristalului:

$$U = 256{,}1 \frac{\Sigma n \cdot z_1 \cdot z_2}{r_1 + r_2}$$

și, mai recent (1943)

$$U = 287{,}2 \cdot \frac{\Sigma n \cdot z_1 \cdot z_2}{r_1 + r_2} \cdot \left(1 - \frac{0{,}345}{r_1 + r_2}\right),$$

în care:

Σn este numărul ionilor din gruparea elementară (2 pentru NaCl, 3 pentru TiO_2);

z_1 și z_2 — sarcinile lor electrice (1 pentru Na^+, 2 pentru Ca^{2+} etc.);

$r_1 + r_2$ — suma razelor ionilor respectivi pentru numărul de coordonare 6.

Această formulă este expresia cantitativă a principiului că proprietățile cristalelor depind de numărul particulelor constituente, de starea lor electrică și de mărimea lor, în cazul cînd acestea nu sînt polarizabile. Formula permite calculul simplu al energiei reticulare cu o precizie satisfăcătoare, în cazul cînd starea de polarizare a ionilor nu este prea accentuată. Pentru NaCl se obține valoarea 183,6, respectiv 179,9 kcal/mol.

Fersman a dat o altă formulare mai simplă expresiei lui Kapustinski:

$$U = 256 \left(\frac{B}{r_1} + \frac{C}{r_2}\right),$$

în care $\frac{B}{r_1}$ este aproximativ egal cu $\frac{z^2}{2r}$, iar $\frac{C}{r_2}$ — valoarea ionizării totale.

Aceste mărimi reprezintă cantitatea de energie cu care contribuie fiecare ion la energia reticulară a unei combinații heteropolare constituită din ioni aduși de la infinit. Această cantitate de energie o denumește EC, coeficientul energetic al fiecărui ion.

Generalizînd formula prin introducerea coeficienților energetici, Fersman obține următoarea expresie:

$$U = 256{,}1 \ (a \cdot EC_1 + b \cdot EC_2) \text{ kcal/mol},$$

în care:

a și b reprezintă numărul respectiv al cationilor și anionilor din moleculă, iar $(a \cdot EC_1 + b \cdot EC_2)$ exprimă aceeași energie ca și $\frac{\Sigma n \cdot z_1 \cdot z_2}{r_1 + r_2}$ din formula lui Kapustinski.

Pentru combinațiile mai complexe, pe baza adivității, se obține expresia generală:

$$U = 256{,}1(a \cdot EC_1 + b_1 \cdot EC_2 + c \cdot EC_3 + d.EC_4 \text{ etc...}),$$

Aceste formule permit calculul energiei reticulare pe baza coeficienților energetici ai ionilor componenți, determinați pe cale empirică, și pentru alți compuși mai complecși, silicați etc.

Din considerarea formulelor lui Born și Kapustinski rezultă că se poate face înlocuirea cu ioni de aceeași sarcină, valență și rază fără ca energia reticulară să se schimbe și în consecință nici coeficienții energetici corespunzători.

Aceștia se deduc din energia reticulară calculată după ecuațiile lui Born și Kapustinski.

Ca un exemplu, pentru fluorura de potasiu s-a calculat $U = 190{,}4$ kcal/mol. Introducînd în formula lui Fersman această valoare pentru U și ținînd seama că, în cazul KF, $a = b = 1$, că $r_1 = r_2 = 1{,}33$, razele potasiului și fluorului fiind egale, că deci $EC_K = EC_F = EC$, rezultă, făcînd înlocuirile:

$$U = 190{,}4 = 256{,}1 \cdot EC \cdot 2,$$

de unde:

$$EC = \frac{190{,}4}{2 \cdot 256{,}1} = 0{,}37.$$

În mod analog se calculează și EC-urile altor ioni, din energia reticulară a unor compuși la care participă și ioni cu EC-uri deja calculate. Astfel, folosind valorile corespunzătoare 0,45 și 0,25 obținute pentru EC_{Na^+} și EC_{Cl}, se calculează energia reticulară a clorurii de sodiu:

$U_{NaCl} = 179{,}3$ kcal, în acord cu datele prezentate mai sus.

În tabela 20 sînt redate, pentru diferite tipuri de rețele, valorile energiei reticulare U, în kcal/mol, calculate după diferite formule, în comparație cu datele obținute experimental.

Tabela 20

Valorile energiei reticulare — experimentale și calculate — pentru diferite substanțe cristalizate

Formula compusului	Tipul reticular	U experimental	U după Born	U după Kapustinski		U după Fersman
				vechi	nou	
NaF	structura	213	222	—	—	—
NaCl	sării geme	183	183,7	183,6	179,9	179
NaBr	„	171,7	171	174,1	—	171
NaJ	„	160,8	158	161,0	—	161
CaF_2	fluorină	617,2	617,7	624,7	619	638
ZoS	blendă	852	818	796,8	797,3	858

Clasificarea reţelelor cristaline

Reprezentarea structurilor. Pentru înţelegerea mai uşoară a structurilor cristaline s-a simţit nevoia unei reprezentări grafice cît mai sugestive.

a) De obicei, o structură cristalină se reprezintă prin redarea poziţiei centrelor de greutate ale particulelor constitutive în spaţiu în proiecţie perspectivă (sau clinografică) exact ca la poliedrele cristaline, cu deosebirea că, în cazul structurilor, ies în evidenţă nu feţe şi muchii, ci plane reticulare şi şiruri reticulare.

Reprezentarea acestor structuri se mărgineşte mai adesea la o reprezentare schematică a poziţiei particulelor constitutive în paralelipipedul elementar respectiv. Particulele constitutive sînt redate prin puncte sau cerculeţe de diferite mărimi, proporţionale cu dimensiunile lor, unite prin linii care scot în evidenţă *modul de coordonare şi legătura între particule*, şi *paralelipipedul elementar* sau *celula* (v. fig. 445, *a*).

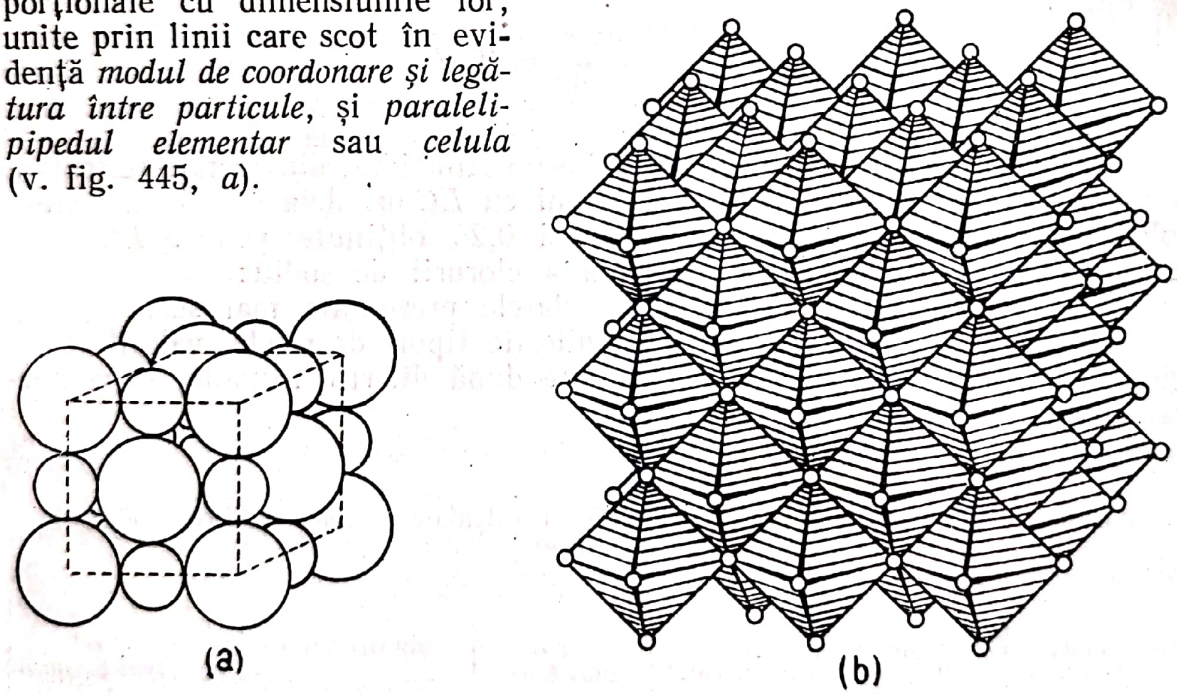


Fig. 469. Reprezentarea structurii clorurii de sodiu:
a — în proiecţie perspectivă prin sfere; *b* — în proiecţie perspectivă prin poliedre de coordonare (structură monomictă).

Adesea, pentru a reda şi mai sugestiv aşezarea atomilor în cristal, se reprezintă o structură prin sfere de diverse mărimi şi culori ce vin în atingere (fig. 469, *a*).

Scanned with OKEN Scanner

La structurile mai complicate se redau proiecțiile centrelor de greutate ale particulelor pe unele plane, pentru a scoate în evidență anumite așezări sau grupări caracteristice.

În felul acesta se reprezintă structurile cristaline în tratatele și revistele de cristalografie.

b) Un alt mod de reprezentare în perspectivă este prin *poliedre de coordonare*. Pentru a se scoate în evidență motivul structural principal, în loc de puncte și linii care să unească particulele constitutive se poate reprezenta modul de coordonare al anionilor în jurul unui cation; unind centrele anionilor prin linii, se obțin figuri poliedrice, poliedrele de coordonare, cum sînt tetraedrul, octaedrul, cubul etc.

Cînd desenul permite, astfel de reprezentări sînt foarte sugestive. Acest mod de reprezentare a fost propus de Pauling și a fost aplicat de P. Niggli, V. N. Belov și alții.

La unii compuși apare un singur mod de coordonare, un singur fel de poliedre într-o structură, *structuri monomicte*. De exemplu, în structura diamantului apare numai tetraedrul, în structura sării geme numai octaedrul (fig. 469, *b*).

Există și structuri mai complicate, în care apar mai multe moduri de coordonare, ca, de exemplu, în spineli, în care se observă coordonări cubice și coordonări tetraedrice (fig. 470), sau în perowskit, cubo-octaedri și octaedri (v. fig. 495). Astfel de structuri se numesc *polimicte*.

În structurile cu radicali, pentru mai buna înțelegere a structurii, radicalii se reprezintă prin poliedre, iar cationii prin sfere, de exemplu, platiniclorura de potasiu (v. fig. 503) și apatitul.

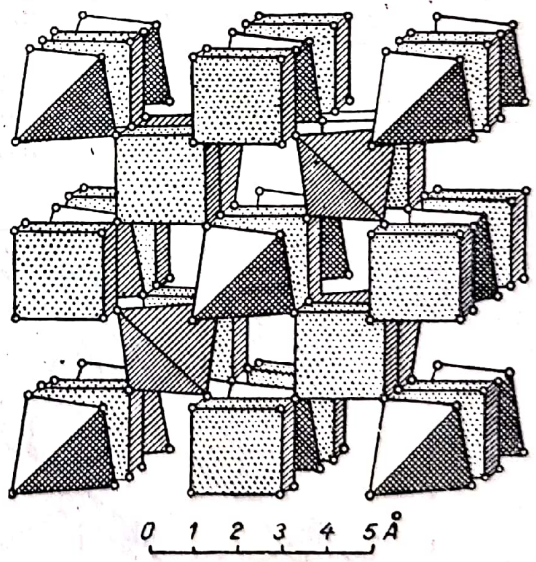


Fig. 470. Reprezentarea structurii spinelilor (structură polimictă).

Reprezentările de mai sus pot fi și mai sugestive dacă sînt transpuse în spațiu cu ajutorul *modelelor*, în care se întrebuințează sfere și poliedre legate prin sîrme.

c) Structurile cristaline mai pot fi reprezentate grafic prin *diagrame* de proiecții substituante, cu ajutorul cărora punctele din spațiu pot fi reprezentate în plan prin vectori paraleli sau cercuri vectoriale a căror lungime, respectiv rază (sau diametru), este proporțională cu distanța de la punct la planul de proiecție. Reprezentarea prin cercuri vectoriale, spre deosebire de vectorii paraleli, are marele avantaj că redă fidel simetria așezării punctelor în spațiu. Acest fel de proiecție, inițiată de E. S. Fedorov și dezvoltată de A. N. Zavarițchi, este pentru structuri ceea ce este proiecția stereografică pentru poliedrele cristaline.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a nu complica în mod inutil diagrama structurală, trebuie ca proiecţia să se limiteze la reprezentarea unui număr restrîns de puncte care să redea caracteristica structurii; pentru aceasta este suficientă proiectarea punctelor ce definesc paralelipipedul elementar sau celula.

Se alege ca plan de proiecţie planul de simetrie principal sau planul perpendicular pe o axă principală de simetrie. Acest plan poate să treacă prin centrul celulei, şi atunci se obţine, în proiecţie, modul de aşezare a particulelor constitutive în paralelipipedul elementar, sau poate să coincidă cu baza celulei, cuprinzînd originea coordonatelor (colţul posterior stîng de jos al celulei), şi atunci construcţia cercurilor se simplifică, dimensiunile şi poziţia centrelor lor fiind date direct de coordonatele ce definesc poziţia particulelor în celulă.

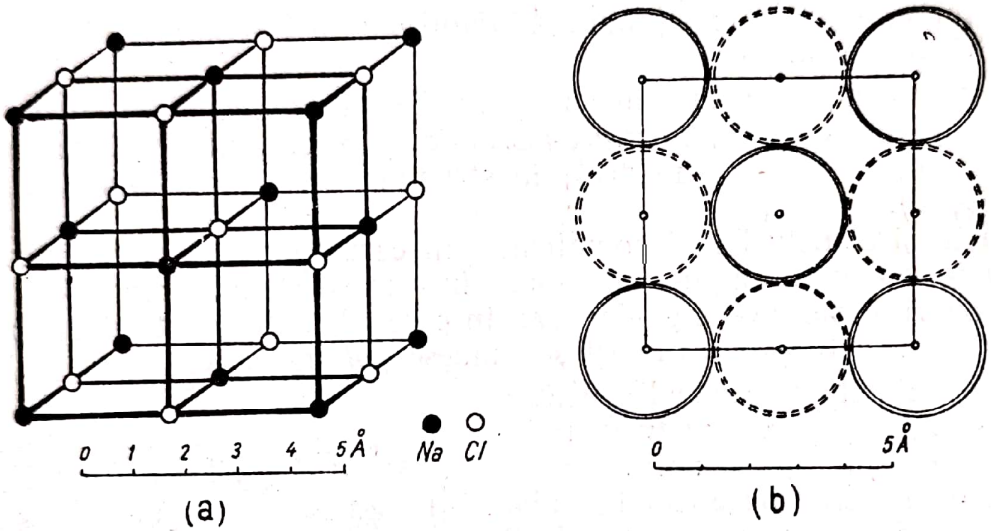


Fig. 471. Diagrama structurală a clorurii de sodiu:
a — reţeaua; *b* — diagrama proiecţiei prin cercuri vectoriale.

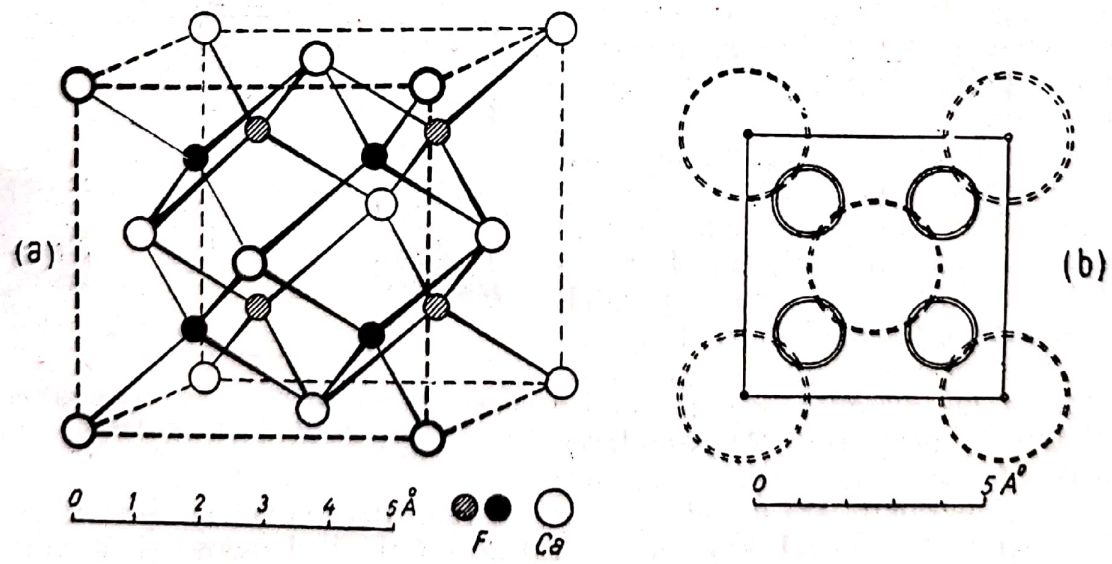


Fig. 472. Diagrama structurală a fluorinei:
a — reţeaua; *b* — diagrama structurii prin cercuri vectoriale.

Punctele ce se află în planul de proiecție sînt reprezentate tot prin puncte (cercuri punctiforme); punctele situate deasupra planului de proiecție sînt reprezentate prin cercuri groase, iar cele de dedesubtul planului, prin cercuri subțiri sau întrerupte. Diametrele lor sînt proporționale cu distanțele punctelor la planul de proiecție.

Punctele egal distanțate de o parte și de alta a planului sînt reprezentate prin cercuri duble (suprapuse). Exemple: proiecția structurii clorurii de sodiu (fig. 471) și a structurii fluorinei (fig. 472).

Principii de clasificare

a) Metodele roentgenografice de studiu al cristalelor au dat la iveală numeroase tipuri de structuri reticulare, care au fost publicate în reviste de specialitate („Strukturberichte" și suplimentele lor). Pentru clasarea nenumăratelor structuri descoperite, s-a adoptat, în aceste reviste, o grupare bazată pe compoziția chimică, începînd cu structurile elementelor și continuînd cu structuri din ce în ce mai complicate ale compușilor binari și ale compușilor cu atomi progresiv mai numeroși și grupați în radicali din ce în ce mai complicați. „Tipurile" structurale au fost notate cu literele mari ale alfabetului (tabela 21). Fiecare tip de structură poate avea clase numeroase.

Tabela 21

Notarea și gruparea tipurilor structurale cristaline

Tipuri structurale	Formula chimică
A și *X*	elemente: *A*, *X*
B	AX
C	A_2X, AX_2
D	A_mX_n
E	$A_mX_nY_p$ (combinații cu mai mult de două feluri de atomi fără formare de radicali)
F	$A_m(BX)_n$ și $A_m(BX_2)_n$ rețele cu radicali de BX și BX_2
G	$A_m(BX_3)_n$ rețele cu radicali BX_3
H	$A_m(BX_4)_n$ rețele cu radicali BX_4
I	$A_m(BX_6)_n$ rețele cu radicali BX_6
K	rețele cu radicali complicați
S	silicați
O	combinații organice
L	aliaje (Legierungen)

b) Luînd în considerare, în primul rînd, felul de legătură predominant al particulelor constitutive și ținînd seama de starea lor de ionizare, s-a încercat o grupare a structurilor cristaline în patru clase de rețele: metalice,

ionice (heteropolare), covalente (homeopolare) și moleculare. Acestea însă reprezintă cazuri extreme, deoarece la majoritatea substanțelor cristalizate se constată tipuri de legătură intermediare între cele patru feluri de legături chimice cunoscute.

O clasificare riguros științifică a rețelelor cristaline bazată numai pe tipul de legătură chimică nu este încă elaborată.

În cele mai multe cazuri apar tipuri intermediare cu procent variabil de legături polare și nepolare făcînd trecerea între tipuri ionice și covalente, precum și tipuri intermediare metalice și polare, respectiv nepolare.

Se pot deosebi astfel tipuri homodesmice, caracterizate printr-un singur fel de legătură, cum sînt rețelele metalelor adevărate, rețeaua covalentă a diamantului și rețelele ionice ale halogenurilor alcaline. Rețelele heterodesmice sînt caracterizate, în majoritate, prin legături de rezonanță *(mezomerie)* și pot fi grupate, după caracterul legăturii predominante, la rețelele homodesmice respective.

Substanțele cu structuri moleculare, în majoritatea lor compuși organici cu molecule mari, se grupează aparte.

* * *

În cele ce urmează se descriu tipurile mai importante de structuri cristaline, întîlnite mai ales la minerale, ordonate pe cît posibil după principiul clasificării cristalochimice și pe bază de analogii geometrice, ținînd seama la cristalele ionice și de formula chimică (simple, complexe). Cele mai multe sînt structuri de coordonare.

Pentru a stabili o oarecare corespondență cu clasificarea chimico-structurală a mineralelor, se vor menționa, în primul rînd, structurile elementelor metalice.

A. Rețele metalice

1. Structuri compacte

Majoritatea elementelor metalice sînt caracterizate prin structuri compacte, cu caracter de legătură tipic metalică. Acestea sînt metalele alcaline, alcalino-teroase, beriliul, magneziul, elementele tranziționale, cuprul, argintul și aurul. Ele au mai fost numite și „metale adevărate".*

Structurile corespunzătoare prezintă pe lîngă cea mai strînsă umplere a spațiului și o simetrie foarte ridicată. Ele sînt următoarele:

Structura cubică compactă (tipul cuprului) cu numărul de coordonare 12, al cărui paralelipiped elementar este un cub cu fețele centrate (v. fig. 459), se întîlnește la următoarele elemente: Cu, Ag, Au; Ca, Sr; Al; La, Ce α; Th; Nb; Pb; Fe γ, Co α, Ni; Pd, Rh, Ir, Pt.

* Subgrupa A a elementelor metalice.

Structura hexagonală compactă (tipul magneziului) cu numărul de coordonare 12, are ca paralelipiped elementar o prismă hexagonală cu bazele centrate și cu interiorul centrat la trei celule trigonale alternative (v. fig. 460). Cu această structură cristalizează următoarele elemente: Be, Mg; Ce β; Tl; Ti, Zr, Hf; Cr β, Co β; Re, Ru, Os.

Structura cubică centrată intern (tipul wolframului), cu numărul de coordonare 8 (v. fig. 450), apare la următoarele elemente: Li, Na, K, Rb, Cs; Ba; V, Ta; Cr α, Mo, W; Fe α, Fe δ.

Este o strînsă legătură între structura metalelor și proprietățile lor fizice, ca, de exemplu, duritatea și maleabilitatea.

Aceasta din urmă se datorește planelor de densitate reticulară maximă, care funcționează ca plane de translație. Astfel de plane compacte se găsesc la structura cubică compactă paralel cu fețele de octaedru (111), deci patru*, pe cînd la structura hexagonală compactă numai baza (0001) poate fi plan de translație.

Astfel se explică de ce metalele cu structura cubică compactă, în special Cu, Ag, Au, Ni, Co α și Feγ, sînt și cele mai ușor de prelucrat, pe cînd metalele cu structura hexagonală compactă și acelea cu structura cubică centrată intern sînt casante și dure, cum sînt: Cr, V, Mo, W, Co β și Fe α și β. O poziție specială o are fierul, care prin tratare termică adecvată capătă proprietăți caracteristice pentru ambele categorii de metale, de unde și importanța sa pentru metalurgie.

2. Forme intermediare

Afară de structurile compacte se mai întîlnesc, la unele elemente metalice și semimetalice**, unele tipuri de rețele mai complicate, care pot fi considerate, în parte, ca tipuri puțin deformate față de tipurile fundamentale descrise mai sus. Aceste structuri nu mai sînt homodesmice, legăturile lor prezintă treceri gradate de la legătura metalică la cea covalentă (cu fenomene de rezonanță).

Structurile zincului și cadmiului sînt ceva mai puțin compacte ca structura hexagonală compactă, raportul $c:a$ fiind $\sim$ 1,9, față de 1,63 la structura compactă. Din această cauză fiecare atom este mai apropiat de șase atomi vecini, apărînd astfel legături parțial covalente, restul legăturilor cu alți șase vecini ceva mai depărtați fiind metalice.

Mercurul prezintă o structură romboedrică simplă.

Structurile manganului, indiului și galiului sînt foarte complicate. Indiul prezintă o structură tetragonală pseudocubică cu fețele centrate, cu raportul $c:a = 1{,}08$.

---

* Fiecărui plan de translație îi corespund cîte trei direcții de translație.

** Subgrupa *B* a elementelor metalice din grupele 2 (Zn, Cd, Hg), 3 (Al, Ga, In, Tl), 4 (Si, Ge, Sn, Pb), 5 (As, Sb, Bi), 6 (Se, Te) și 7 (J) ale sistemului periodic.

Scanned with OKEN Scanner

Structurile germaniului și staniului sînt identice cu structura diamantului.*

Structura arsenului, stibiului și bismutului are ca paralelipiped elementar un romboedru pseudocubic cu fețele centrate, cu unghiul α, respectiv de 94°54′, 92°53′ și 92°20′ (fig. 473). Structura este formată din straturi de atomi

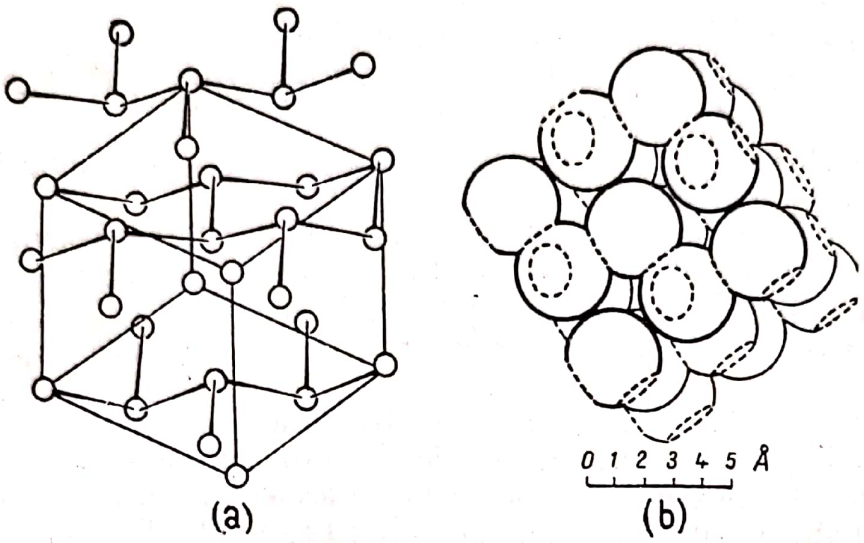


Fig. 473. Structura stibiului:
a — rețeaua; *b* — așezarea atomilor.

legați covalent, fiecare atom fiind mai puternic legat de trei vecini ai săi din strat după unghiul α, ceea ce determină suprafața neregulată a straturilor cu ridicături și scobituri de formă piramidală turtită. Straturile sînt așezate paralel cu (0001). Legătura între straturi este mai slabă; conductibilitatea electrică a stibiului și bismutului dovedesc că această legătură trebuie să fie metalică. Straturile de atomi legați covalent pot fi considerate ca molecule bidimensionale infinite.

Tot aici trebuie menționată *structura grafitului*, care prezintă legături de rezonanță cu tendința metalică caracteristică, descrisă la pagina 452. Straturile de carbon sînt plane; legătura dintre ele are caracter metalic.

Prin *structurile seleniului* și *telurului*, respectiv *iodului*, se face trecerea la structurile moleculare (iodul este tipic molecular). Ele se caracterizează prin legarea atomilor în catene spirale infinite, așezate paralel cu axa cristalografică *Z*. Atomii sînt legați covalent cu cîte doi, respectiv cu unul din vecini din cuprinsul lanțului. Între catene legăturile sînt mai slabe, metalice.

3. Sisteme intermetalice (aliaje)

În categoria rețelelor cu legături metalice intră și *sistemele intermetalice*, adică aliajele, ale căror structuri se aseamănă cu acelea ale metalelor, dar care în anumite condiții pot prezenta faze cu structuri mai complicate.

Sistemele intermetalice prezintă adesea combinații de compoziție variabilă, care nu se supun legilor obișnuite ale combinațiilor chimice, făcînd

* v. structura diamantului, p. 451.

excepție la legea proporțiilor definite. Apare astfel posibilitatea amestecării unor metale în diferite proporții, formîndu-se adevărate *soluții solide* (cristale mixte, serii izomorfe, v. p. 547).

Proporțiile în care metalele pot constitui soluții solide omogene sînt funcție de dimensiunile atomice, asemănarea rețelei cristaline, structura învelișului electronic, numărul de coordonare, factori care influențează asupra structurii diferitelor faze intermetalice.

Se pot deosebi mai multe tipuri de structuri,

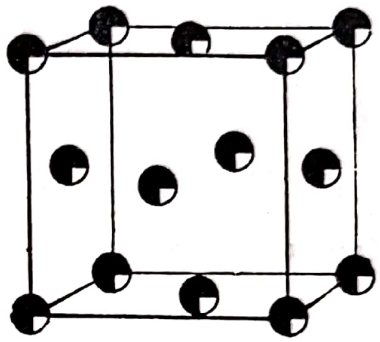


Fig. 474. Structura fazei neordonate $AuCu_3$.

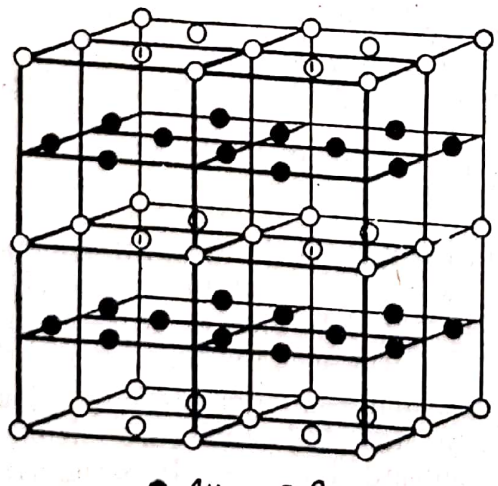
Cristale mixte

Cristalele mixte (soluțiile solide) prezintă structuri determinate de dimensiunile atomice.

a) Razele atomice ale metalelor ce se aliază sînt aproape egale (nu diferă cu mai mult de 15%) și rețelele sînt de același tip; se formează „cristale mixte", în care atomii metalelor se situează pe pozițiile reticulare în mod statistic, dînd naștere la faze neordonate la orice temperatură și oricare ar fi proporția dintre metale. De exemplu în sistemul aur-argint, cu structură cubică compactă, atomii de aur și de argint ocupă în mod arbitrar colțurile și mijlocul fețelor celulei; tot astfel și în sistemul aur-cupru la temperaturi înalte (fig. 474). Prin varierea proporției dintre metale, variază liniar și dimensiunile celulei.

b) Dimensiunile atomice nu diferă prea mult. Se formează soluții solide neordonate la temperaturi înalte, care rămîn păstrate prin răcire bruscă.

Prin răcire încetă apar însă faze ordonate. De exemplu, sistemul aur (1,44 Å) — cupru (1,28 Å), care în faza neordonată prezintă structura cubică compactă, iar la anumite compoziții prezintă faze ordonate cu structuri diferite. Astfel: faza AuCu cristalizează într-o structură tetragonală în care plane de atomi de aur alternează cu plane de atomi de cupru (fig. 475, *a*), faza $AuCu_3$ crista-



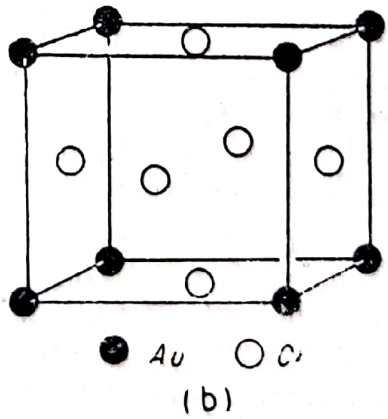


Fig. 475. Rețele cu suprastructuri:
a — structura fazei ordonate AuCu; *b* — structura fazei ordonate $AuCu_3$.

lizează într-o rețea cubică simplă de atomi de aur cu fețele centrate de atomii de cupru (fig. 475, *b*). Astfel de tipuri de rețele se numesc *suprastructuri* (sau suprarețele).

c) Dacă dimensiunile atomice sînt mult diferite, ca, de exemplu, în sistemul fier-aluminiu, se formează prin răcire înceată faze ordonate cu suprastructuri complicate FeAl și Fe_3Al. Rețeaua este cubică cu interiorul centrat, în care atomii de Fe și de Al ocupă anumite poziții în funcție de raportul cantitativ dintre cei doi atomi diferiți. Zona miscibilității neordonate a celor două metale este mai restrînsă.

Faze intermediare

a) La aliajele elementelor tranziționale și a metalelor din grupele 2, 3 și 4 ale sistemului periodic se observă apariția unor structuri diferite de acelea ale metalelor pure și care se succedă pe măsura scăderii temperaturii și a schimbării proporției dintre metale. Aceste faze intermediare se notează cu literele grecești β, γ și ε. Ele nu reprezintă combinații chimice, neputînd fi caracterizate prin rapoarte constante între cantitățile atomilor celor două metale, ci reprezintă în fapt soluții solide în proporții limitate între două metale. Aici se cuprind aliajele numite *alame*.

Structura fazelor intermediare este determinată de raportul dintre suma electronilor de valență și numărul atomilor celulei cristaline (regula concentrației electronilor de valență a lui Hume-Rothery). De aceea aceste faze mai sînt numite și „combinații electronice".

În felul acesta se explică faptul că sisteme metalice de compoziție cu totul diferită pot să cristalizeze în același tip structural.

Fazele β se caracterizează prin structura cubică cu interiorul centrat; raportul electroni : atomi = 3 : 2.

Exemple de aliaje: AgCd, CuZn, Cu_3Al, Cu_5Sn etc.

Fazele γ cristalizează într-o structură cubică foarte complicată cu 52 de atomi în celulă; raportul electroni : atomi = 21 :13.

Exemple de aliaje: Ag_5Cd_8, Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4, $Cu_{31}Sn_8$ etc.

Fazele ε prezintă structura hexagonală compactă; raportul electroni : atomi = 7 : 4.

Exemple de aliaje: $AgCd_3$, $CuZn_3$, Ag_5Al_3, Cu_3Sn etc.

Acest tip de faze se numesc faze *Hume-Rothery*.

b) Unele faze intermediare sînt sensibil influențate și de raportul dimensiunilor atomilor metalici constituenți, care determină tipul lor structural.

Astfel, structurile $MgCu_2$, $MgNi_2$ și $MgZn_2$ sînt determinate de raportul dimensiunilor atomice cuprins între ~ 1,0 și 1,4. Structura $MgCu_2$ cu raportul $\sqrt{3}/\sqrt{2} = 1{,}225$ este cubic-compactă, atomii de magneziu formînd o rețea de tipul diamantului, iar atomii de cupru formînd tetraedri situați în octantele libere ale rețelei atomilor de magneziu (fig. 476). În structura $MgZn_2$ atomii de magneziu constituie o rețea analogă cu aceea a wurtzitului, iar $MgNi_2$ prezintă o rețea intermediară.

Scanned with OKEN Scanner

De remarcat că în aceste structuri atomii de Mg și cei de Cu, respectiv de Zn și de Ni nu vin în atingere. Aceste aliaje se numesc *faze Laves.*

c) Metalele tranziționale cu structuri compacte pot forma combinații cu elementele nemetalice cu dimensiunile cele mai mici, cum sînt H, B, C și N, combinații care au proprietăți foarte asemănătoare cu aliajele, prezentînd chiar și aceeași succesiune de faze ca și acestea. Sînt opace, bune conducătoare, au luciu metalic, sînt foarte greu fuzibile și au o duritate foarte mare fiind uneori mai dure chiar decît diamantul.

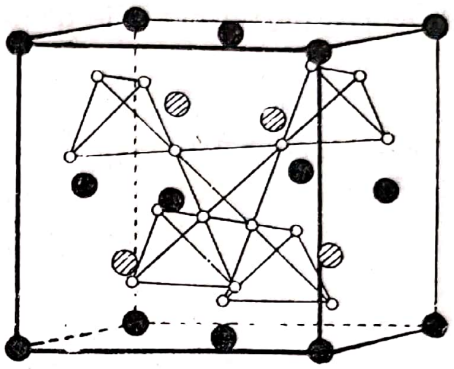


Fig. 476. Structuri de aliaje de tip AB_2, faze Laves.

Atomii elementelor nemetalice sînt așezați în interstițiile structurilor compacte ale atomilor metalici, de unde și denumirea de *structuri interstițiale.* Astfel, în structurile cubice compacte, în golurile dintre șase atomi metalici încap în coordonare octaedrică (raportul razelor atomilor 0,41—0,59), în mijlocul laturilor celulei, elementele nemetalice de mărime corespunzătoare, pentru a putea fi în atingere cu atomii metalici, iar în golurile dintre patru atomi metalici se situează elementele cele mai mici în coordonare tetraedrică (raportul razelor 0,23—0,41), în centrul celor opt cuburi parțiale ale unei celule cubice.

În structurile cubice compacte apar în coordonare octaedrică mai ales structuri de tip MX* (ZrC, NbC, TiC, ZrN, NbN, TiN, VN), mai rar structuri de tip M_2X, în care numai jumătate din golurile echivalente sînt ocupate (W_2N și Mo_2N), iar în coordonare tetraedrică apar mai ales hidruri, atît de tip MX (ZrH, TiH) cît și de tip M_2X (Pd_2H) și chiar și de tip M_4X (Zr_4H).

În structurile hexagonale compacte apar predominant structuri de tip M_2X atît în coordonare octaedrică (Mn_2N, Cr_2N, Fe_2N, W_2C, Mo_2C, V_2C) cît și în coordonare tetraedrică (Zr_2H, Ta_2H, Ti_2H). Structură hexagonală simplă prezintă MoN și WC.

Dintre structurile interstițiale, din punct de vedere tehnic cele mai importante sînt acelea ale oțelurilor cu carbon. Raportul razelor atomilor de carbon și fier (0,60) întrece puțin valoarea critică 0,59, ceea ce permite apariția de structuri simple și totodată și de structuri foarte complicate.

Așa cum se vede în figura 477, la temperaturi de peste 723—906°C (în funcție de conținutul de carbon) se formează o soluție solidă de carbon în fierul γ (cubic compactă), numită austenită. Prin răcire înceată, aceasta se transformă, la 723°C, în perlită formată din ferită—cu 0,06% carbon în fierul α la temperatura de 723°C (respectiv 0,01% carbon la temperatura camerei) — și din combinația Fe_3C, numită cementită, cu structură rombică complicată.

Prin răcire bruscă, austenita se transformă în martensită (soluție solidă de carbon în fier α cu concentrația maximă de 1,7% carbon), cu structură tetragonală centrată intern, care dă oțelului o duritate caracteristică.

* M — element metalic.
X — element nemetalic.

Prin recoacere între 200 și 500°C, martensita se transformă în alte structuri granulare, cum sînt troostita, sorbita etc.

Compuși intermetalici

Între metalele adevărate și elementele cu caracter metaloidic din grupele 4, 5, 6 și 7 se formează combinații intermetalice heterodesmice în care apar pe lîngă legăturile metalice și legături ionice, ca de exemplu: Mg_2Si,

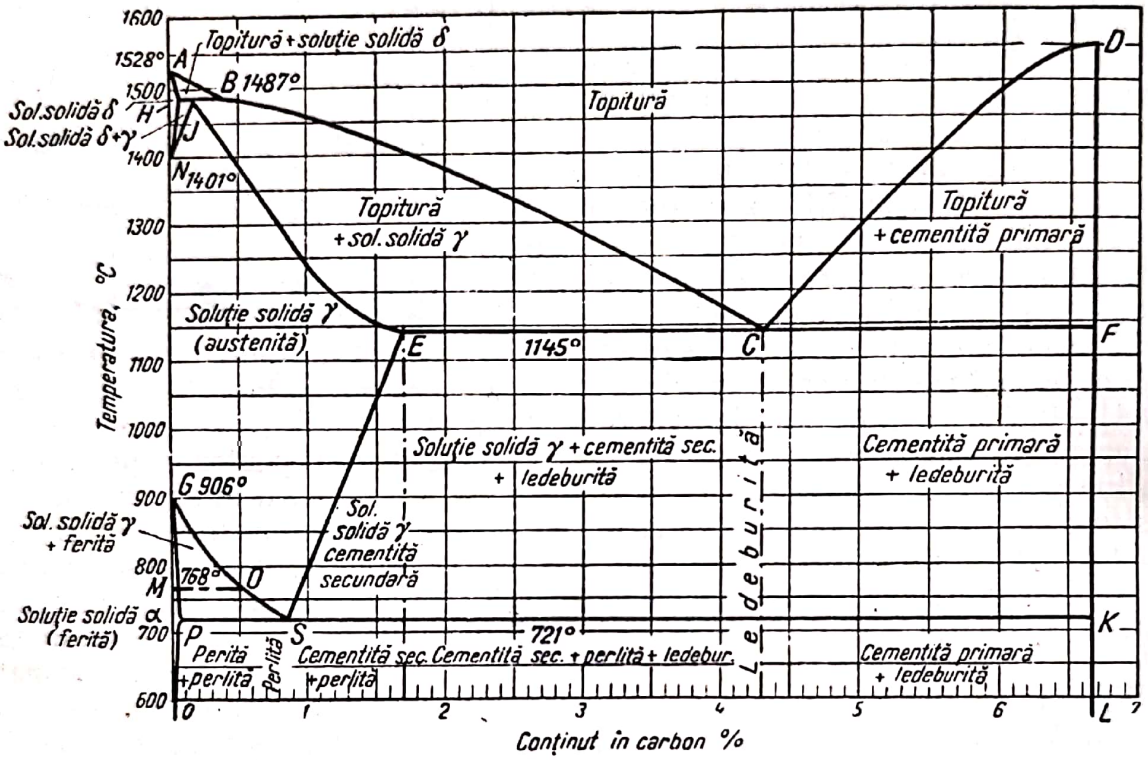


Fig. 477. Diagrama de echilibru a aliajului fier-carbon.

Mg_2Ge, Mg_2In, Mg_2Pb, MgS, MgTe, respectiv legături covalente ca de exemplu, majoritatea sulfurilor (seleniurilor, telururilor, arseniurilor, antimoniurilor) metalice, care vor fi tratate la structurile ionice și homeopolare.

B. Rețele covalente

Structuri caracterizate exclusiv prin legături homeopolare sînt foarte puține la număr și sînt și foarte simple.

1. Structuri adamantine

Exemplul tipic de structură covalentă homodesmică este *structura diamantului*, în care atomii de carbon în coordonare tetraedrică constituie două rețele cubice cu fețele centrate, întrepătrunse la 1/4 din diagonala

spațială a cubului elementar. Coordonarea tetraedrică rezultă din poziția a patru atomi de carbon în interiorul cubului elementar în centrul a patru cuburi parțiale alternative (fig. 478, *a*). Distanța între atomii de carbon este 1,54 Å.

Privind în direcția axei A^3, rețeaua diamantului apare formată din plane paralele cu fața (111), în care atomii de carbon formează inele hexagonale

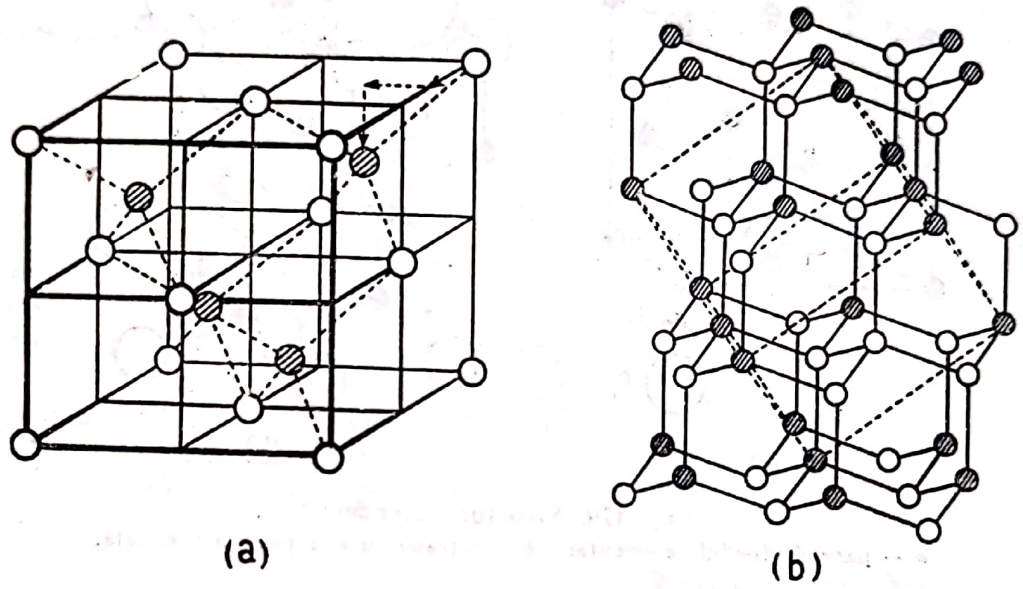


Fig. 478. Structura diamantului:
a — paralelipipedul elementar; *b* — rețeaua cu axa ternară verticală.

cu laturile făcînd unghiuri de 109°28′ între ele (fig. 478, *b*). Aceasta explică forma octaedrică a cristalelor și clivajul perfect corespunzător (important în tehnica de șlefuire).

O structură identică prezintă *blenda*, varietatea cubică a sulfurii de zinc, în care fiecare atom de zinc este înconjurat tetraedric de patru atomi de sulf și invers (fig. 479). Considerînd planele reticulare paralele cu fața de octaedru, se observă așezarea polară a atomilor în direcția axei A^3, atomii de zinc fiind situați față de atomii de sulf totdeauna în același sens al direcției [111], ceea ce concordă cu simetria cubică tetraedrică.

Această structură apare la sulfurile, seleniurile și telururile de Zn, Be, Cd, Hg, la fosfurile, arseniurile și antimoniurile de Al și Ga, la carborundum (CSi), la halogenurile de cupru și la iodura de argint (modificația de temperatură joasă).

Exemple mineralogice: blenda (ZnS) și colusitul $(Cu, Fe, Mo, Sn)_4 (S, As, Te)_{3-4}$.

O structură foarte asemănătoare este *structura wurtzitului*, varietatea hexagonală a sulfurii de zinc, caracterizată prin aceeași coordonare tetraedrică a atomilor de sulf în jurul atomilor de zinc și invers (fig. 480). Structura poate fi explicată prin întrepătrunderea a două rețele hexagonale

compacte, una de sulf și alta de zinc. Structura planelor reticulare paralele cu baza (0001) determină caracterul polar al axei A^6 (simetria dihexagonală piramidală).

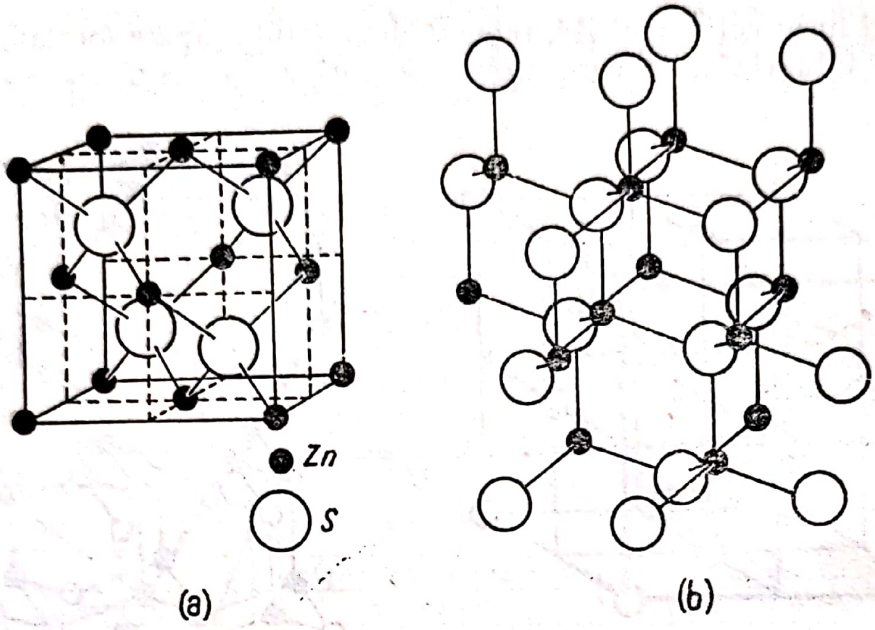


Fig. 479. Structura blendei:
a — paralelipipedul elementar; *b* — rețeaua cu axa ternară verticală.

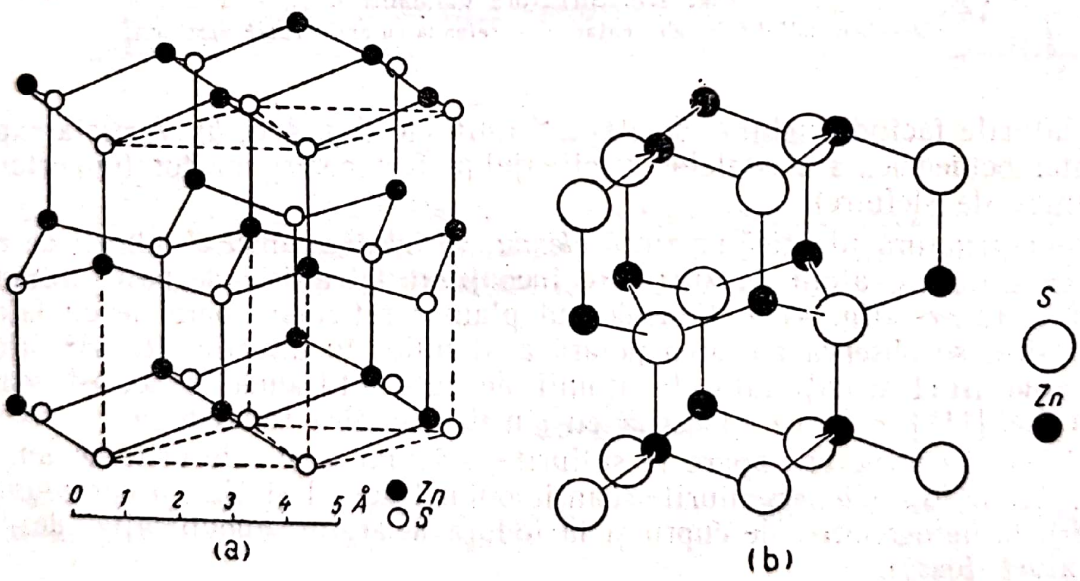


Fig. 480. Structura wurtzitului:
a — rețeaua cu paralelipipedul elementar; *b* — rețeaua cu axa senară verticală..

Substanțe care cristalizează în acest fel sînt: NH_4F, BeO, ZnO, SnS, CdS, CdSe, MgTe, AlN.

Exemple mineralogice: wurtzit (ZnS), greenockit (CdS) și zincit (ZnO).

Structurile adamantine apar la elementele din grupa a patra (C, Si, Sn, modificația cenușie) cu patru electroni de valență și la combinațiile de tip AX, formate din elemente situate simetric de o parte și de alta a grupei a patra și la care semisuma electronilor de valență este egală cu patru. De exemplu: BeO(2—6), CdS(2—6), AlN(3—5), SiC(4—4), AgJ(1—7).

2. Structuri homeopolare-metalice

O serie de combinații ale elementelor metalice prezintă legături care au un caracter de tranziție de la homeopolar la metalic, ceea ce dă acestor combinații anumite însușiri metalice ca, de exemplu: luciu metalic, conductivitate electrică etc., care se datoresc unor legături de rezonanță cu tendință metalică. Astfel de structuri întîlnim la cuprit și mai ales la sulfuri metalice și compuși analogi.

Structura cuprității (Cu_2O) se caracterizează printr-o rețea cubică centrată intern de atomi de oxigen înconjurați tetraedric de patru atomi de cupru. În acest fel fiecare atom de cupru este așezat între doi atomi de oxigen (fig. 481). Legătura covalentă este slabă, conductivitatea electrică evidențiază o tendință spre legătură metalică.

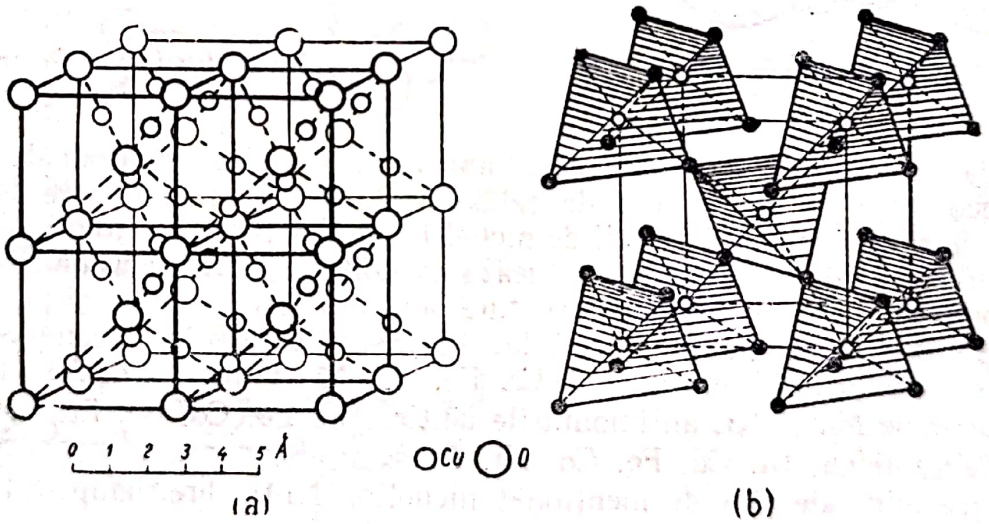


Fig. 481. Structura cuprității:
a—paralelipipedul elementar; *b*—gruparea tetraedrică a atomilor de cupru în jurul atomilor de oxigen.

În acest tip de structură cristalizează Cu_2O, Ag_2O, Pb_2O.

Structura galenei (PbS) este analogă cu aceea a clorurii de sodiu, fiecare atom de plumb fiind înconjurat de șase atomi de sulf (fig. 482). Apar legături de rezonanță între electronii de sulf și de plumb, care determină caracterul de semiconductor al cristalelor. În același tip structural cristalizează sulfurile de Mg, Ca, Sr, Ba, Mn etc.

Minerale cu această structură: galena PbS.

Scanned with OKEN Scanner

Structura arseniurii de nichel (NiAs) se întîlneşte la compuşi ai metalelor tranziţionale cu anioni mari uşor polarizabili. Caracterul legăturilor dintre particule este intermediar covalent-metalic.

Structura este hexagonală. Atomii de nichel formează o reţea hexagonală simplă, iar atomii de arsen, aproximativ o reţea hexagonală compactă (fig. 483). Îmbinarea celor două reţele se face în aşa fel încît plane reticulare de atomi

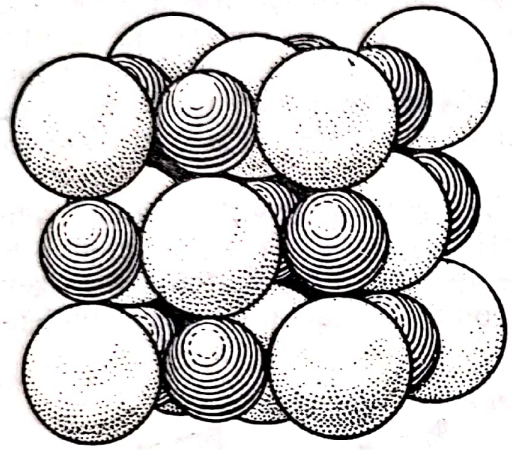


Fig. 482. Structura galenei.

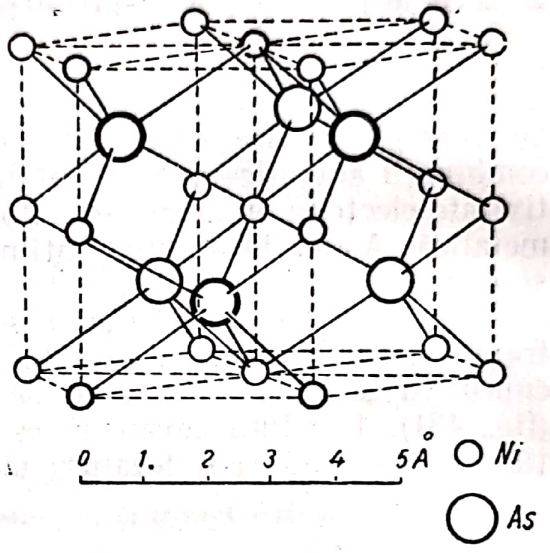


Fig. 483. Structura nichelinei.

de nichel alternează cu plane de atomi de arsen. Fiecare atom de un fel este înconjurat de şase atomi de celălalt fel, dar în mod diferit. Pe cînd atomii de arsen înconjură atomii de nichel în mod octaedric, atomii de nichel din jurul unui atom de arsen se situează la colţurile unei prisme trigonale.

Compuşii care au această structură au caractere metalice şi pot forma cristale mixte de compoziţie variabilă. În această categorie de compuşi intră sulfurile, seleniurile şi telururile de Cr, Fe, Co, Ni, telururile de Mn, Pd, Pt, arseniurile de Mn şi Ni, antimoniurile de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, combinaţiile staniului cu Au, Cu, Fe, Co, Ni, Pt şi altele.

Între minerale sînt de menţionat nichelina NiAs, breithauptitul NiSb, pirotina FeS.

Structura piritei apare la sulfurile metalelor cu atomi mici puternic polarizanţi, în reţeaua cărora intră sulful ca moleculă S_2. Structura (fig. 484), analogă cu aceea a clorurii de sodiu, este formată din două cuburi cu feţele centrate îmbinate la jumătatea muchei cubului elementar, unul de atomi de fier şi altul de molecule de S_2, aşezate paralel cu direcţia [111]. Pe lîngă natura covalentă a legăturilor între atomi, dovedită prin analize Fourier, caracterul în parte metalic al legăturilor este evidenţiat prin luciul metalic puternic şi conductivitatea electrică relativ mare a acestei grupe de compuşi.

Cristalizează în tipul structural al piritei: sulfurile de Mn, Fe, Co, Ni, Os, Ru, Rh, seleniurile de Co, Ni, Os, Ru, telururile de Mn, Os, Ru, arseniurile și antimoniurile de Pd și Pt.

Minerale de tipul piritei: pirită FeS_2, hauerit MnS_2, sperrylit $PtAs_2$.

Structura molibdenitului este caracteristică sulfurilor metalelor cu atomi mari. Rețeaua este stratificată, fiecare „strat" fiind format din rețele plane de atomi de molibden cuprinse între două plane de atomi de sulf (fig. 485). În celula hexagonală, fiecare atom de molibden este înconjurat de șase atomi de sulf la colțurile unei prisme trigonale (ca și arsenul în arseniura de nichel).

Legăturile între atomii unui strat sînt covalente, încît acesta poate fi considerat ca o moleculă mare. Între strate legăturile sînt metalice.

Structura stratificată determină clivajul bun al cristalelor.

Cristalizează în această structură sulfurile, seleniurile și telururile de W și Mo.

Exemple de minerale: molibdenit MoS_2 și tungstenit WS_2.

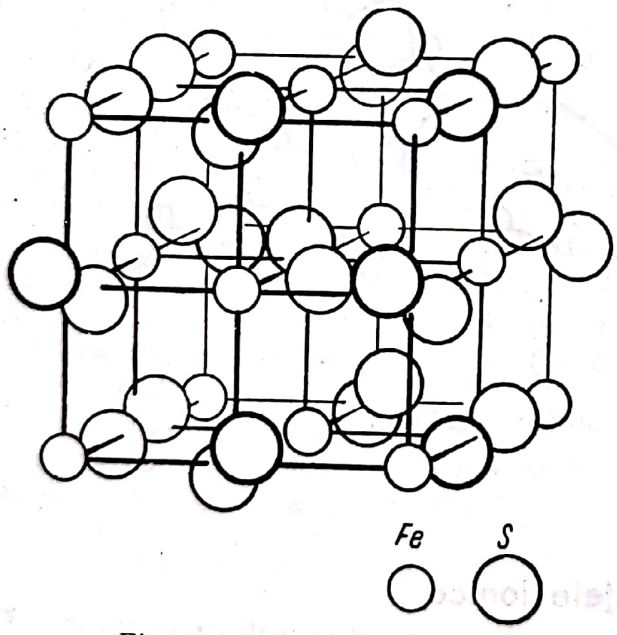


Fig. 484. Structura piritei.

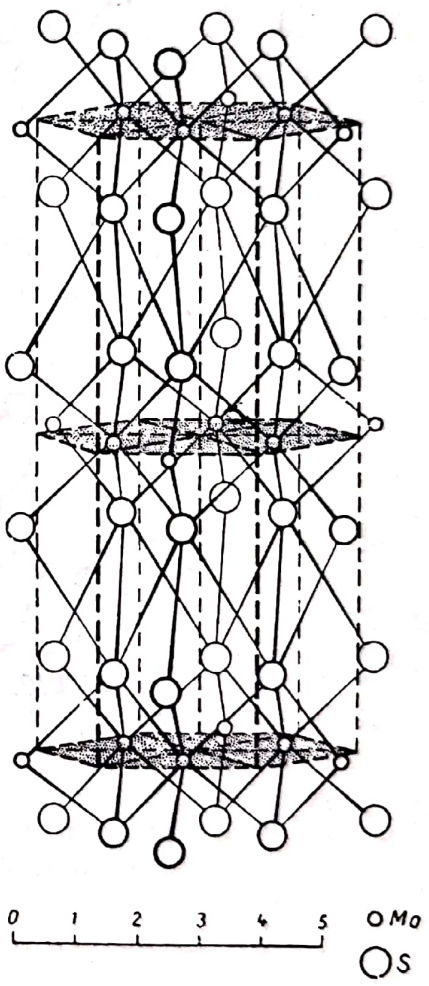


Fig. 485. Structura molibdenitului.

Structura stibinei se caracterizează prin catene duble de atomi de stibiu și sulf paralele cu axa cristalografică *c* (fig. 486). Atomii de Sb și de S sînt legați puternic covalent la distanța de 2,5 Å, pe cînd între catene legăturile sînt mai slabe (3,2 Å), de rezonanță cu tendință metalică.

Exemple de minerale: stibina Sb_2S_3 și bismutina Bi_2S_3.

Pentru structuri de elemente cu legături de rezonanță a se vedea la capitolul „Rețele metalice".

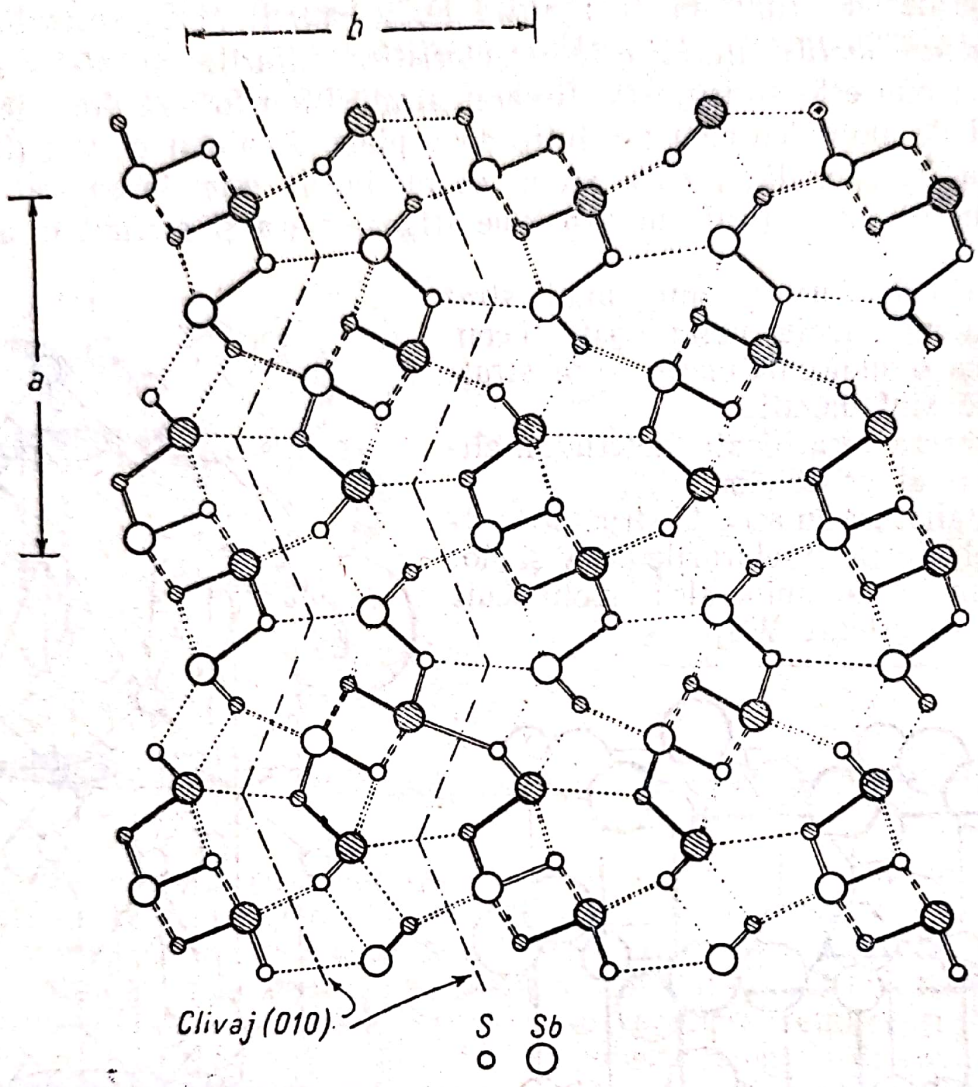


Fig. 486. Structura stibinei.

C. Rețele ionice

Structurile de coordonare ionice sînt cele mai răspîndite structuri în domeniul combinațiilor anorganice și caracterizează toate mineralele din roci. Tipurile structurale ionice sînt foarte variate și se grupează, după tăria legăturilor ionice dintre particulele constitutive, în patru grupe principale: izodesmice, anizodesmice, mezodesmice și combinațiile hidrogenului.

Tăria legăturii p dintre un cation și anion este dată de raportul dintre valența cationului z și numărul de anioni n coordonați în jurul cationului

Exemple de minerale: stibina Sb_2S_3 și bismutina Bi_2S_3.

Pentru structuri de elemente cu legături de rezonanță a se vedea la capitolul „Rețele metalice".

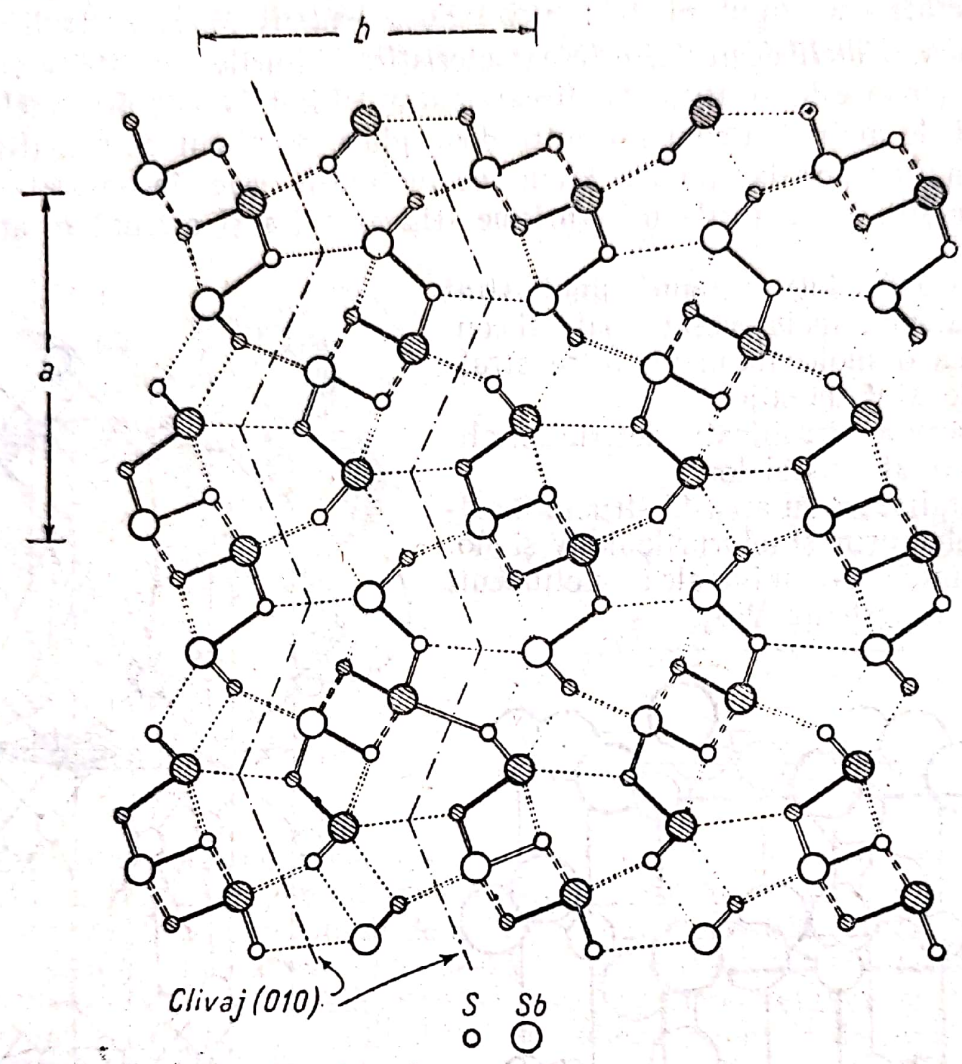


Fig. 486. Structura stibinei.

C. Rețele ionice

Structurile de coordonare ionice sînt cele mai răspîndite structuri în domeniul combinațiilor anorganice și caracterizează toate mineralele din roci. Tipurile structurale ionice sînt foarte variate și se grupează, după tăria legăturilor ionice dintre particulele constitutive, în patru grupe principale: izodesmice, anizodesmice, mezodesmice și combinațiile hidrogenului.

Tăria legăturii p dintre un cation și anion este dată de raportul dintre valența cationului z și numărul de anioni n coordonați în jurul cationului

(regula lui Pauling). Raportul $p = z/n$ se numește valența electrostatică a legăturii.

Relația dintre valența electrostatică p și valența anionului y caracterizează intensitatea legăturilor ionogene din interiorul structurii.

La rețelele ionice *izodesmice*, tăria legăturii cation-anion este mai mică decît $y/2$, jumătatea valenței anionului, $p < y/2$. Așa, de exemplu, NaCl, rețea tipic izodesmică, raportul $z/n = y/6$, fiecare cation de Na fiind înconjurat de șase anioni de Cl. Sodiul fiind monovalent, tăria valenței lui este împărțită la șase anioni, deci valoarea unei singure legături fiind 1/6, care este identică în toate direcțiile, nu se desemnează în structura cristalului nici un fel de grupare (radicali sau molecule).

La rețelele ionice *anizodesmice*, raportul $p = z/n$ este mai mare decît $y/2$, ceea ce are drept consecință prezența în rețea a unor grupări ionice complexe (radicali) în interiorul cărora legăturile sînt mai puternice decît celelalte legături din rețea. La $NaNO_3$, spre exemplu, ionul de azot N^{5+} este înconjurat de trei ioni de oxigen O^{2-}. Legătura N—O are tăria $p = 5/3$, adică mai mare decît jumătate din sarcina ionului de oxigen $y/2 = 2/2$, ceea ce înseamnă că a doua legătură a ionului de oxigen a rămas mai slabă, și în felul acesta un ion de oxigen nu va putea fi legat de mai mulți cationi de azot. Legătura N—O este puternică, încît și în stare de soluție complexul NO_3^- rămîne nedesfăcut. Astfel de anioni complecși se formează în jurul cationilor mici cu valențe mari, ca, de exemplu, C^{4+}, P^{4+}, As^{5+}, S^{6+}, Cr^{6+}, Mn^{7+}.

De asemenea există și cationi complecși, ca, de exemplu, NH_4^+.

Dacă tăria legăturii dintre cationi și anioni este chiar jumătate din valența anionului ($z/n = y/2$), combinația se numește *mezodesmică*. Astfel, în jurul unui ion tetravalent de siliciu Si^{4+}, în silicați, se coordonează patru ioni de oxigen, formîndu-se grupări tetraedrice de SiO_4, în care, spre deosebire de rețelele anizodesmice, tăria legăturii Si—O este $p = z/n = 4/4 = 1$, deci jumătate din valența anionului bivalent O^{2-}. Ambele legături ale oxigenului sînt deci egale, acesta putîndu-se lega de doi cationi de siliciu, ceea ce permite grupări variate de tetraedri SiO_4, în lanțuri, inele și construcții tridimensionale, caracteristice acestor compuși. În această categorie de structuri ionice intră silicații, germanații și boranții.

O categorie specială de rețele ionice constituie *combinațiile hidrogenului*, care se caracterizează prin dimensiunea foarte mică a ionului de H^+, prin număr de coordonare 2 și printr-o puternică polarizare.

1. Structuri izodesmice

Combinațiile ionice izodesmice prezintă, în majoritatea cazurilor, structuri tipice de coordonare determinate de raportul geometric al razelor particulelor constitutive ($R_A : R_X$), așa cum s-a arătat într-un subcapitol anterior. Unele abateri de la regula geometrică se explică, cum s-a arătat la timp, prin influența fenomenului de polarizare a particulelor ionice care apare o dată cu micșorarea raportului razelor și care poate conduce la anumite tipuri

reticulare ce reprezintă de fapt treceri la structuri homeopolare, metalice, stratificate și chiar moleculare. Dată fiind tranziția gradată între diferitele tipuri de coordonare heteropolare (ionice) și homeopolare și pentru unitatea tratării structurilor geometricește analoge, se vor menționa aceste structuri, grupate pe tipul de formulă stoechiometrică, în ordinea complicării ei.

a. Structurile compușilor de tip AX

Structurile cele mai tipice ale combinațiilor ionice izodesmice de tip AX sînt: tipul CsCl (numărul de coordonare 8) și tipul NaCl (numărul de coordonare 6).

Structura clorurii de cesiu este formată din două rețele cubice simple ce se centrează reciproc, fiind întrepătrunse la 1/2 din diagonala cubului; un ion de un fel este înconjurat de opt ioni de semn contrar (fig. 487). Acesta este numărul de coordonare cel mai mare ce poate apărea la combinațiile de tip AX. Condiția care determină această structură este ca raportul razelor să fie cuprins între $0{,}73 < R_A : R_X < 1{,}37$.

Este un tip de rețea mai puțin răspîndit. Se întîlnește la clorurile, bromurile și iodurile de Cs, de NH_4 (sub temperaturile respective de 184, 138 și — 18°C) și de Tl, ca și unele combinații intermetalice cu raportul razelor apropiat de 1, ca, de exemplu: CuZn, CuPd, AuZn, AgCd, NiAl etc.

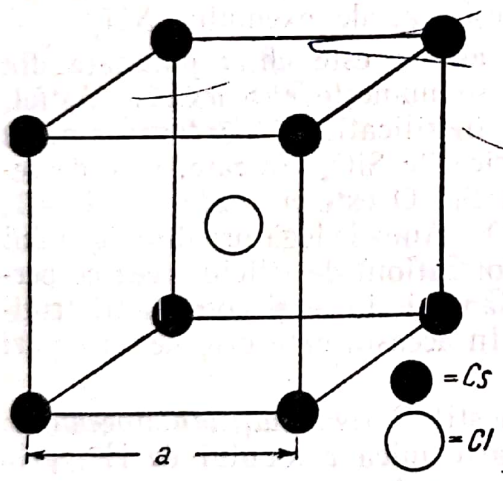


Fig. 487. Structura clorurii de cesiu.

Nu se menționează mînerale cu această structură.

Structura clorurii de sodiu este unul din cele mai răspîndite tipuri structurale. Două rețele cubice cu fețele centrate se întrepătrund la 1/2 din latura cubului elementar, determinînd o coordonare octaedrică (numărul de coordonare 6), fiecare ion de un fel fiind înconjurat de șase ioni de semn contrar (v. fig. 445). Această structură este determinată de raportul geometric al razelor ($0{,}41 < R_A : R_X < 0{,}73$) și de polarizarea slabă a ionilor.

În acest tip cristalizează:

fluorurile, clorurile, bromurile și iodurile metalelor alcaline Li, Na, K, Rb; CsF, NH_4Cl (> 184°), NH_4Br (> 138°) NH_4J (> — 18°);

oxizii, sulfurile, seleniurile și telururile metalelor alcaline teroase și bivalente în general, și anume: oxizii de Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Mn, Fe, Co, Ni; sulfurile și seleniurile de Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn; telururile de Ca, Sr, Ba, Pb;

azoturile de Sc, Ti, Zr, V, Nb;

carburile de Ti, Zr, V, Nb, Ta, Hf.

În domeniul mineral se cunoaște acest tip structural la: sarea gemă NaCl, silvină KCl, kerargirit AgCl, bromargirit AgBr, periclaz MgO, galenă PbS etc.

La combinațiile intermetalice acest tip structural este foarte rar, de exemplu: SnSb.

Structurile adamantine sînt structuri caracteristice pentru numărul de coordonare 4, avînd raportul razelor cuprins între $0{,}22 < R_A : R_X < 0{,}41$. Aceste structuri însă nu mai sînt strict ionice, ci reprezintă rețele ionice polarizate, în care cationul este puternic polarizant și anionul ușor polarizabil. Din cauza puternicei polarizări a ionilor, anionul își pierde sarcina sa negativă, electronii săi de valență trecînd la cationi, particulele devenind atomi, încît tipul de legătură între particule a devenit homeopolar. Aceste structuri sînt de fapt considerate ca structuri de coordonare homeopolare tipice cu legături covalente. La aceste structuri aparțin structura iodurii de argint, a wurtzitului, a blendei și a diamantului, tratate la pag. 496—499.

b. Structurile compușilor de tip AX_2

Această clasă de compuși este cel mai bun exemplu de variație a tipului structural al unui cristal în funcție de numărul și dimensiunile relative ale ionilor prezenți și de polarizarea lor, ilustrînd foarte bine legea fundamentală a cristalochimiei.

În grupa compușilor AX_2 se întîlnesc *rețele tipice de coordonare* în seria fluorurilor și oxizilor, ai căror anioni (F^- și O^{2-}) sînt de dimensiuni mici și nepolarizabili. Structurile care apar în aceste serii sînt determinate exclusiv de raportul geometric al razelor particulelor constitutive, numărul de coordonare al cationului fiind de două ori mai mare ca acela al anionului, cum se vede în tabela următoare:

$R_A : R_X$	*Tipul structural*		*Numărul de coordonare*
0,73 — 1,37	fluorină	CaF_2	8 și 4
0,41 — 0,73	rutil	TiO_2	6 și 3
0,22 — 0,41	cristobalit	SiO_2	4 și 2
< — 0,15	molecula de	CO_2	2 și 1

Tipul structural al fluorinei este caracterizat prin îmbinarea unei rețele cubice cu fețele centrate de ioni de calciu cu un cub simplu de fluor situat în interiorul celui dintîi (fig. 488). Din această așezare rezultă coordonarea a opt ioni de F în jurul unui ion de Ca (cubic) și a patru ioni de Ca în jurul unui ion de F (tetraedric).

În acest tip structural cristalizează fluorurile de Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, Ra, Hg, Cu, oxizii de Ce, Pr, Zr, Th, V, U, aliajul de Mg_2Pb etc.

Exemple de minerale cu această structură: fluorina CaF_2.

Prin intervertirea pozițiilor cationilor și anionilor nepolarizabili, ia naștere structura „antifluorit" la oxizii și sulfurile unor metale alcaline: Li_2O,

Na_2O, Li_2S, Na_2S, K_2S, Rb_2S, și la Cu_2S, Cu_2Si, Mg_2Si, Mg_2Sn, Mg_2Pb. Legăturile sînt de natură homeopolară-metalică.

Tipul structural al rutilului. Scăzînd dimensiunile cationului, coordonarea trece de la 8/4 la 6/3, iar rețeaua devine pătratică. Cationii formează o rețea pătratică cu interiorul centrat. În jurul fiecărui cation se coordonează octaedric șase anioni, iar un anion se învecinează cu trei cationi situați în vîrfurile unui triunghi aproape echilateral (fig. 489).

Exemple: fluorurile de Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni și oxizii de Te, Ti, Sn, Pb, V, Mn, Nb, Mo, Ru, W, Os, Ir.

Minerale cu această structură: rutil TiO_2, casiterit SnO_2, polianit MnO_2.

O structură analogă este aceea a anatazului, care poate fi asemuită cu structura diamantului deformată tetragonal.

Tipul structural al cristobalitului (numărul de coordonare 4 : 2), asemănă-

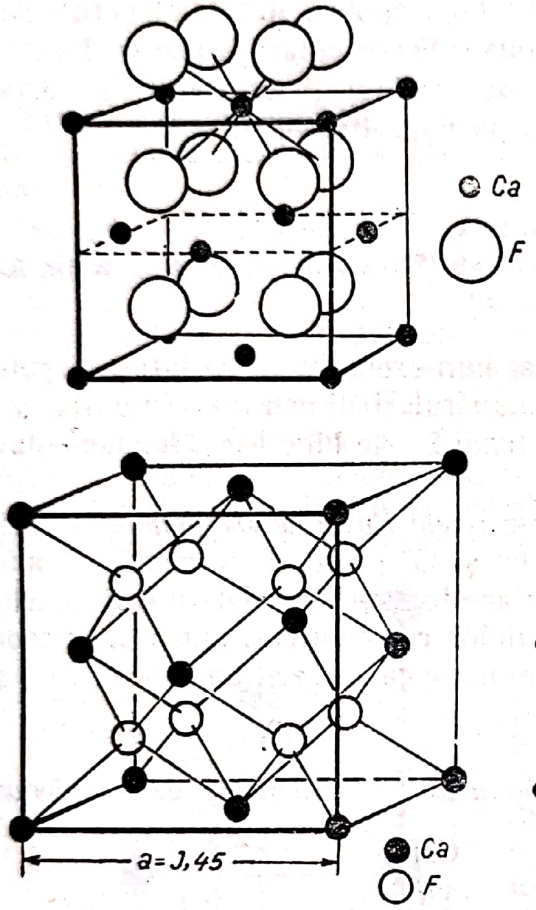


Fig. 488. Structura fluorinei.

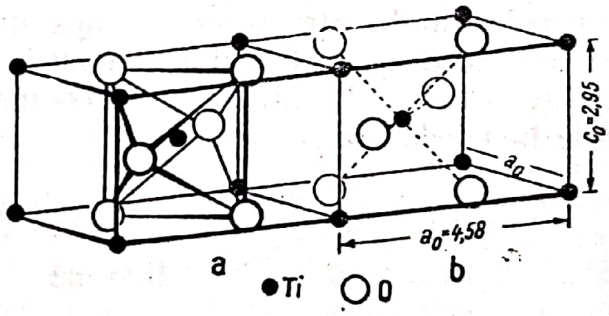


Fig. 489. Structura rutilului:
a — poliedrul de coordonare; *b* — modul de coordonare a atomilor de oxigen în jurul atomului de titan.

tor cu al fluorurii de beril (BeF_2), se caracterizează printr-un paralelipiped elementar cubic cu fețele centrate de Si (respectiv de Be), conținînd în interior patru tetraedri de SiO_4 (respectiv BeF_4), așezați la rîndul lor în mod tetraedric în jurul centrului paralelipipedului elementar.

În structura cristobalitului, stabilă la temperaturi peste 147°C, atomul de siliciu este înconjurat de patru atomi de oxigen, iar un atom de oxigen de doi atomi de siliciu (fig. 490).

Un tip structural apropiat este acela al tridimitului hexagonal și al cuarțului tot hexagonal (v. fig. 517 și 516). Aceste structuri pot fi comparate respectiv cu structura blendei și cu aceea a wurtzitului.

La numărul de coordonare 2 : 1 nu mai pot apărea structuri ionice homodesmice, ci numai structuri heterodesmice moleculare. Exemplu : CO_2.

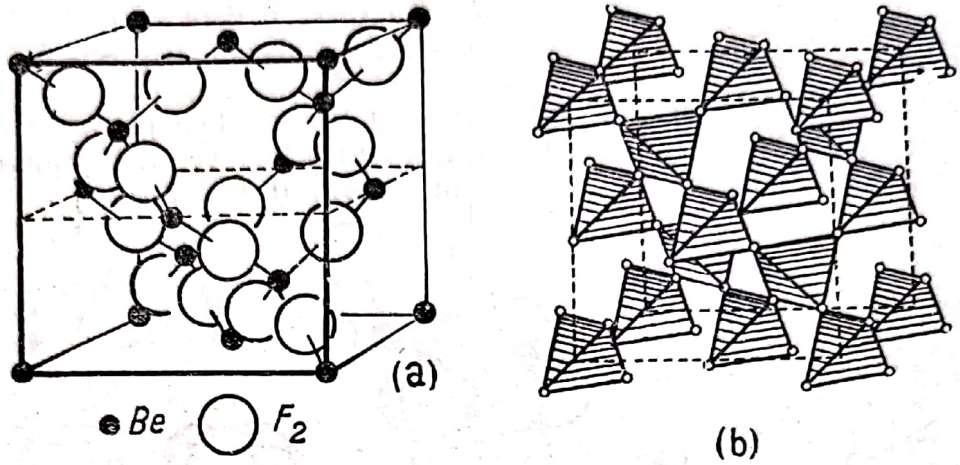


Fig. 490.
a — structura fluorurii de beril; *b* — structura cristobalitului.

Structuri ionice stratificate

Înlocuind la compușii de tip AX_2 fluorul și oxigenul prin anioni mai mari și mai ușor polarizabili, ca, de exemplu, Cl, Br, J, respectiv S, Se, Te, tipul reticular se schimbă, luînd un caracter stratificat. Cu cît cationul este mai puternic și anionul mai mare, cu atît structurile stratificate devin mai evidente, trecînd prin diferite tipuri structurale intermediare.

La sărurile haloide de cadmiu poate fi urmărită trecerea de la rețelele de coordonare la toate tipurile de rețele stratificate. Astfel, pe cînd CdF_2 prezintă rețeaua fluorinei, la celelalte săruri haloide ale cadmiului, fenomenul de polarizare determină așezarea particulelor constitutive în straturi formate din trei plane paralele de anion-cation-anion, în care ionii sînt astfel așezați încît fiecare cation este înconjurat octaedric de șase anioni și fiecare anion vine în atingere cu trei cationi situați asimetric numai într-o parte (fig. 491). Anionii constituie o așezare cubică compactă.

Structurile ionice stratificate sînt heterodesmice. Fiecare strat poate fi considerat ca o moleculă infinită. În interiorul straturilor, legăturile sînt puternice, în schimb legăturile dintre straturi sînt slabe (van der Waals), straturi de același fel venind în contact. Din această cauză acest fel de cristale clivează cu ușurință. De asemenea se observă o anizotropie marcată a proprietăților fizice perpendicular și paralel cu pachetele de straturi, ca, de exemplu, coeficientul de dilatație termică.

După felul cum se succedă pachetele de straturi de anion-cation-anion, se pot deosebi următoarele tipuri de rețele stratificate :

— *tipul* $CdCl_2$ (și $CdBr_2$), al cărei paralelipiped elementar cuprinde trei pachete de Cl-Cd-Cl așezate în așa fel încît cationii cad pe aceeași verticală din trei în trei straturi (fig. 492, *a*);

— *tipul* CdJ_2, în care structura se repetă din două în două pachete (fig. 492,*b*);

— *tipul* PbJ_2, ce apare și la $Cd(OH)_2$, în care paralelipipedul elementar este format dintr-un singur pachet ce se suprapune exact peste următorul (fig. 492, *c*).

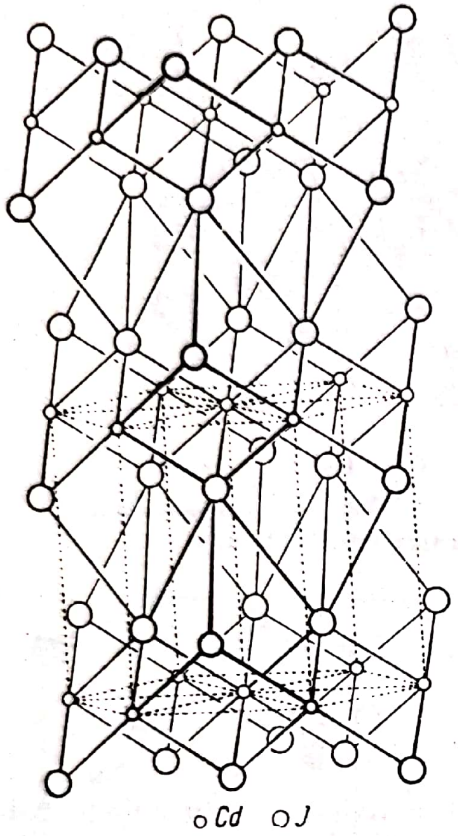


Fig. 491. Structură ionică stratificată : iodura de cadmiu.

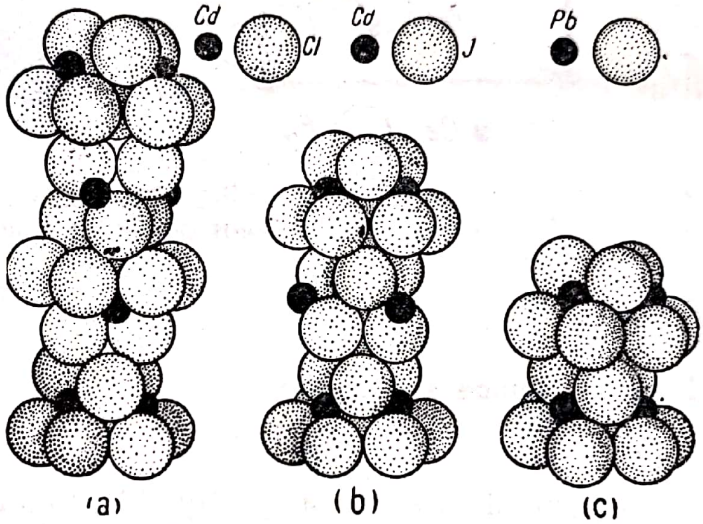


Fig. 492. Structuri ionice stratificate : *a* — tipul clorurii de cadmiu; *b* — tipul iodurii de cadmiu; *c* — tipul iodurii de plumb.

Structuri analoge apar la hidrații de Mg, Ca, Cd, Mn, Fe, Co, Ni și la sulfurile, seleniurile și telururile metalelor cu atomi relativi mari (R_A = = 1,37 — 1,60) ca, de exemplu, la sulfurile de Ti, Zr, Sn, Pt, seleniurile de Ti, Zr, Pt și la telururile de Ti și de Pt.

O structură analogă între minerale este aceea a *molibdenitului* (MoS_2), descrisă la pagina 501.

La sărurile haloide de Hg rețeaua ionică stratificată trece într-un tip de rețea în care se observă *grupări moleculare* de: $HgCl_2$ $HgBr_2$, HgJ_2 (fig. 493).

Ionul de Hg este înconjurat de opt, respectiv șase și patru anioni din care doi sînt mai apropiați.

Polarizarea apare la bromuri, încît rețelele $HgBr_2$ și mai ales HgJ_2 sînt rețele stratificate.

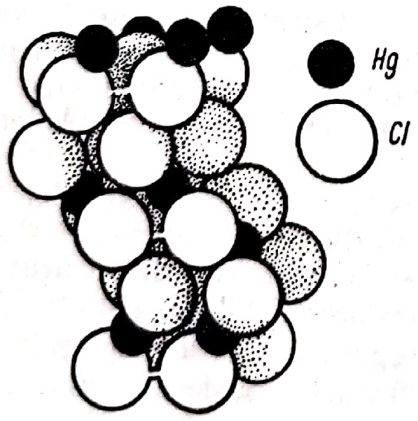


Fig. 493. Structură stratificată moleculară : clorura de mercur.

c. Structurile compușilor de tip A_2X_3

Tipul structural al acestor compuși este determinat tot de raportul razelor ionice.

Structura cea mai reprezentativă este aceea a *corindonului* cu $R_A : R_X$ cuprins între 0,43 și 0,52. Ionii de oxigen formează o structură hexagonală

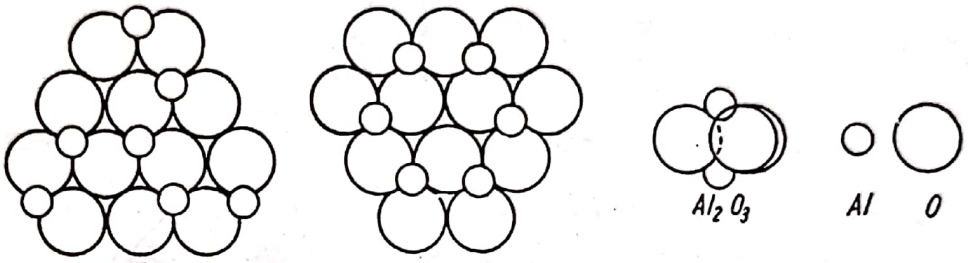


Fig. 494. Structura corindonului.

compactă, iar cationii de aluminiu, care ocupă 2/3 din golurile dintre ionii de oxigen, sînt înconjurați octaedric de cîte șase ioni de oxigen (fig. 494).

În această structură cristalizează: Al_2O_3, Ca_2O_3, Cr_2O_3, V_2O_3, Fe_2O_3, Ti_2O_3, Rh_2O_3.

Exemple mineralogice: corindonul, hematitul.

d. Structurile compușilor de tip ABX_3

În categoria aceasta intră următoarele structuri:

Structura ilmenitului $FeTiO_3$ și a *pirofanitului* $MnTiO_3$ foarte asemănătoare cu aceea a corindonului și a hematitului. În locul ionului Fe^{3+} din structura hematitului apare alternativ ionul Fe^{2+} și ionul Ti^{4+}, ambii ioni fiind înconjurați octaedric de șase ioni de oxigen.

Structura perowskitului $CaTiO_3$, spre deosebire de precedenta, se caracterizează prin coordonările diferite ale diverșilor cationi. Structura este cubică. Ionul de Ca^{2+} situat în centrul cubului este înconjurat de 12 ioni de oxigen așezați în mijlocul laturilor unui cub (adică în colțurile unui poliedru cubo-octaedric), iar ionii de Ti^{4+} așezați în vîrfurile cubului sînt înconjurați octaedric de ionii de oxigen (fig. 495, *a*, *b*). Structura este determinată de raportul razelor, care pentru perowskit rezultă din relația: $R_A + R_B = \sqrt{2}\,(R_B + R_X)$.

Această structură se întîlnește la $BaTiO_3$, $CaZrO_3$, $CaSnO_3$, $YAlO_3$, $LaGaO_3$, KJO_3, $RbJO_3$, $CsJO_3$, precum și la $KMgF_3$, $KZnF_3$, $KNiF_3$, $CsCdCl_3$, $CsHgCl_3$ (fig. 496). Deși ionii au valențe variabile, se remarcă totuși că suma valențelor cationilor este constant egală cu suma valențelor anionilor, de unde rezultă că la oxizi pot intra în considerare numai perechi de cationi cu suma valențelor egală cu șase (1 + 5, 2 + 4 sau 3 + 3), respectiv cu trei (1 + 2), dacă anionul este un halogen.

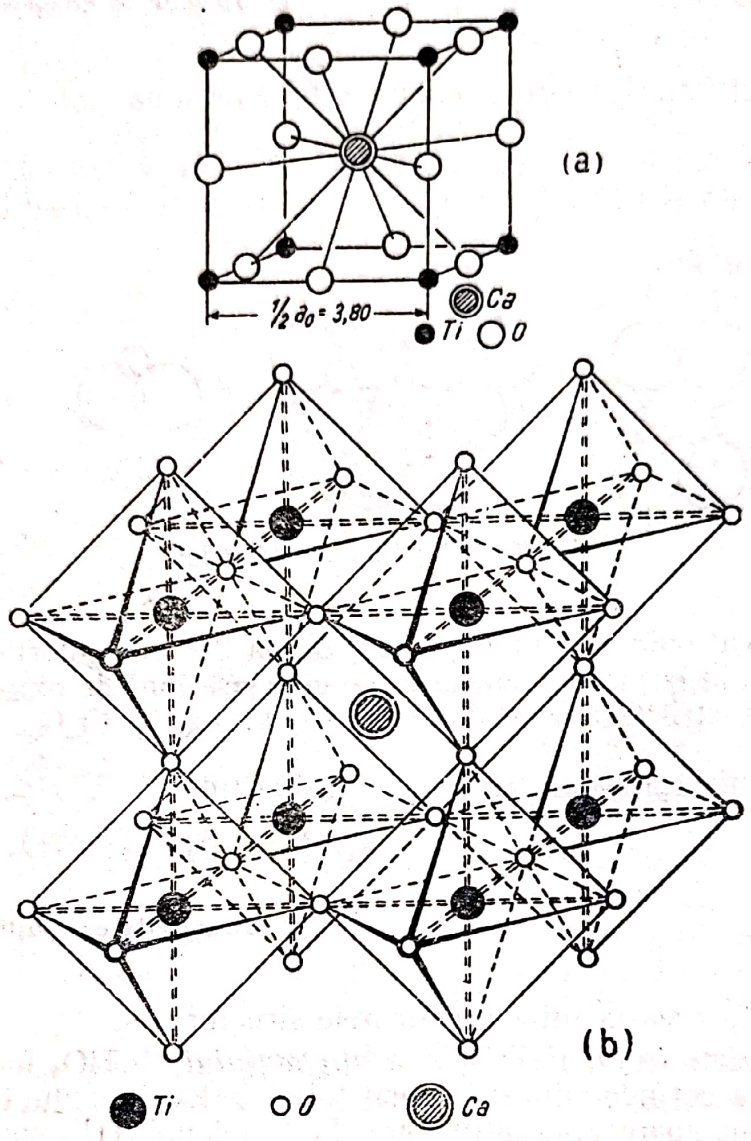


Fig. 495. Structura perowskitului:
a – paralelipipedul elementar; *b* — modul de coordonare a diferiților ioni între ei.

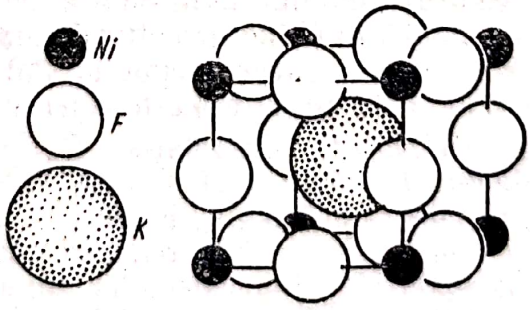


Fig. 496. Structura fluorurii de nichel și potasiu (tip perowskit).

Scanned with OKEN Scanner

Exemple de minerale cu această structură: perowskit $CaTiO_3$, disanalit (Ca, Ce, Na) (Ti, Fe, Nb)O_3.

Pe baza structurii, compușii de tip ABX_3 menționați mai sus trebuie considerați ca oxizi dubli și săruri haloide duble, și nu ca săruri ale unor acizi oxigenați ipotetici.

e. Structurile compușilor de tip AB_2X_4

În această grupă de structuri intră două tipuri importante: structura spinelilor și structura crisoberilului.

Deși schema acestor structuri este relativ simplă, ea nu este ușor de reprezentat.

Structura spinelilor AB_2O_4 este caracterizată prin așezarea cubică compactă a ionilor de oxigen, care sînt coordonați tetraedric în jurul atomilor metalici bivalenți A, respectiv octaedric în jurul atomilor trivalenți B (fig. 497). Celula elementară cubică cuprinde 32 ioni de oxigen, 8 cationi A și 16 cationi B.

Ca și la perowskit, suma valențelor cationilor este constantă ($A + 2B = 8$), iar spinelii trebuie considerați tot ca oxizi dubli, și nu ca săruri oxigenate.

Exemple de minerale ale grupei spinelilor: spinelul $MgAl_2O_4$, magnetitul $FeFe_2O_4$, cromitul $FeCr_2O_4$ etc.

Se deosebesc două tipuri structurale la spineli:

— *tipul normal*, cel descris mai sus, cum sînt, de exemplu, mineralele gahnit $ZnAl_2O_4$, hercinit $FeAl_2O_4$ și galaxit $MnAl_2O_4$;

— *tipul statistic* sau *invers*, $BABO_4$, în care jumătate din ionii trivalenți ocupă locurile în coordonare tetraedrică din rețea, iar restul de ioni trivalenți sînt răspîndiți statistic împreună cu cationii bivalenți pe pozițiile de coordonare octaedrică.

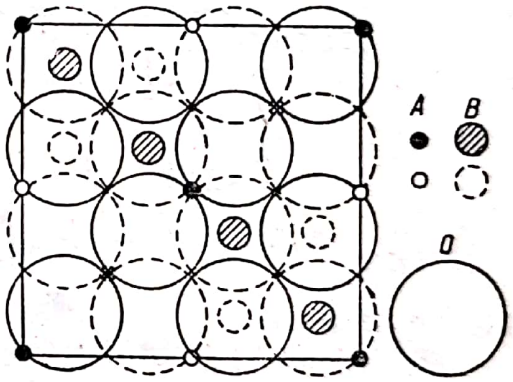


Fig. 497. Structura spinelilor (tip AB_2O_4).

Exemple: magnezioferritul $FeMgFeO_4$, $MgTiMgO_4$, $GaMgGaO_4$ etc.

În structura normală a spinelului pot fi conținuți oxizi sub formă de soluție solidă (cristale mixte) repartizați statistic pe cele 24 de locuri ale cationilor dintr-o celulă elementară, rămînînd neocupate $2^2/_3$ locuri de cationi. Exemplu: mineralul maghemit γ—Fe_2O_3, care rezultă din alterarea spinelului magnetit $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$.

Structura crisoberilului, cu toată analogia de formulă $BeAl_2O_4$, este diferită de aceea a spinelilor. Așezarea ionilor de oxigen este hexagonală compactă.

Cationii sînt așezați între planele hexagonale de ioni de oxigen în așa fel încît atomii de Be sînt înconjurați tetraedric, iar atomii de aluminiu, octaedric. Este interesant că crisoberilul este izotip cu olivina Mg_2SiO_4.

2. Structuri anizodesmice

Cristalele anizodesmice sînt caracterizate prin prezența unor radicali stabili, formați dintr-un cation mic cu sarcina electrică mare înconjurat de anioni mari, ca oxigenul, fluorul ș.a. Acești radicali funcționează de fapt ca anioni

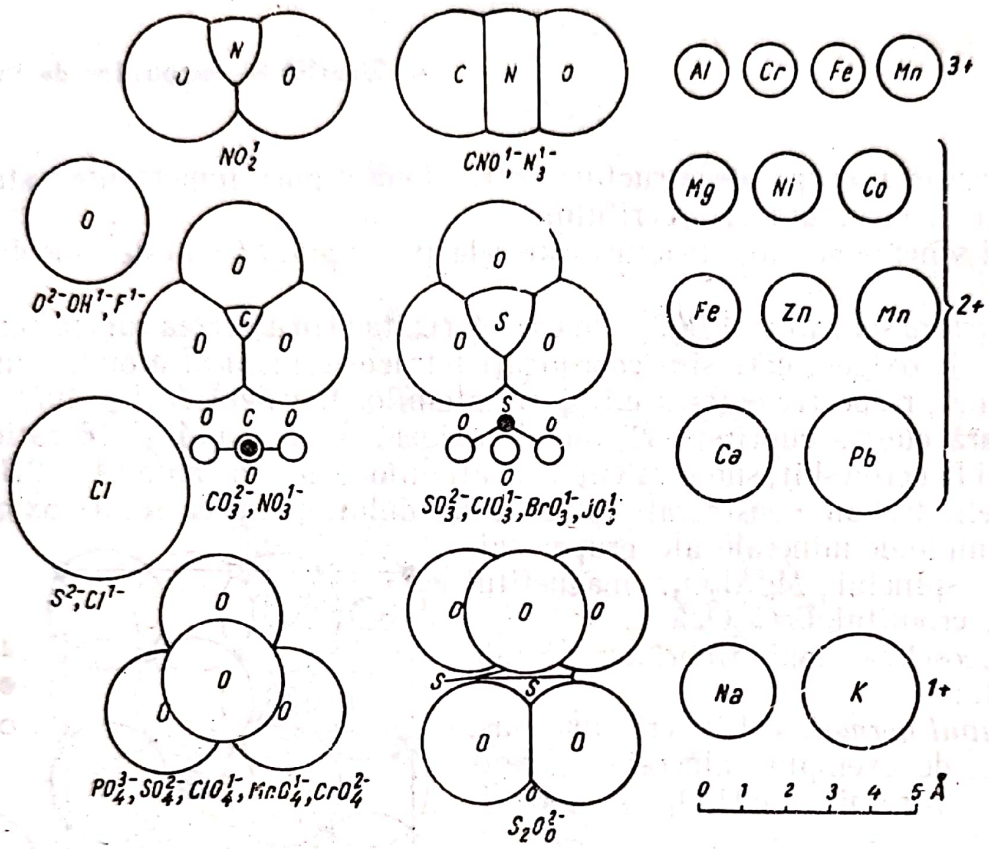


Fig. 498. Dimensiunile și modul de coordonare al cîtorva tipuri mai frecvente de ioni complecși, în comparație cu dimensiunile unor ioni simpli mai răspîndiți.

complecși din cauza surplusului de sarcină negativă și constituie împreună cu diverși cationi combinații heteropolare relativ simple.

Forma și mărimea anionului complex este factorul determinant al structurii cristalului. Se deosebesc următoarele tipuri de ioni complecși (radicali):

a) XY biatomici: CN^-, C_2^{2-}, O_2^-, O_2^{2-}, N_2^-

b) XYZ triatomici liniari: N_3^-, CNO^-, CNS^-, Cl_3^-, $ClJCl^-$
XYZ triatomici îndoiți: ClO_2^-, NO_2^- (132°)

c) BX_3 planari trigonali: CO_3^{2-}, NO_3^-
BX_3 piramidali trigonali: PO_3^{3-}, SbO_3^{3-}, SO_3^{2-}, SeO_3^{2-}, ClO_3^-, BrO_3^-, JO_3^-

d) BX_4 tetraedrici: PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, ClO_4^-, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, BF_4^-
BX_4 deformați: MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, ReO_4^{2-}, JO_4^-
BX_4 planari tetragonali: $Ni(CN)_4^{2-}$, $PdCl_4^{2-}$ $PtCl_4^{2-}$

e) BX_6 octaedrici: SiF_6^{2-}, GeF_6^{2-}, $TiCl_6^{2-}$, $SiCl_6^{2-}$, $ZrCl_6^{2-}$, $SnCl_6^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$, $PbCl_6^{2-}$.

În figura 498 sînt reproduse tipurile principale de radicali și cîțiva ioni simpli mai importanți, pentru comparația dimensiunilor relative.

a. Structuri cu radicali biatomici

Unii peroxizi ca de exemplu SrO_2, BaO_2, au o structură de tip NaCl deformată tetragonal, datorită ionilor de formă alungită și așezați paralel, de peroxid O_2^{2-} format din doi atomi de oxigen legați homeopolar $(O—O)^{2-}$, ceea ce explică deosebirea chimică între peroxizii și bioxizii metalelor tetravalente ca TiO_2, MnO_2, PbO_2.

Aceeași structură o prezintă unele carburi, de exemplu CaC_2, care conțin ionul complex de formă alungită $(C\equiv C)^{2-}$.

Unele cianuri cu ionul asimetric $(C\equiv N^-)$ ca de exemplu KCN au structură cu simetrie înaltă cubică, de tipul NaCl, din cauza ionului CN ce se află în continuă rotație chiar în stare solidă.

b. Structuri cu radicali BX_3

După configurația anionului complex BX_3 se pot deosebi structuri cu radicali BX_3 planari și structuri cu radicali BX_3 piramidali.

1) În categoria structurilor cu *radicali* BX_3 *planari* sînt de menționat: tipul calcitului și tipul aragonitului.

Structura calcitului este determinată de raportul razelor ionice și apare la compușii la care $R_A < 1{,}1$ Å. Rețeaua este romboedrică cu fețele centrate și seamănă cu o rețea NaCl deformată prin turtirea celulei cubice în direcția unei axe A^3 a cubului. Ionii de calciu ocupă locul ionilor de sodiu, iar în locul ionilor de clor se află grupele CO_3 planare, așezate toate paralel, în plane perpendiculare pe axa A_6^3, în așa fel încît cîte un atom de oxigen este situat într-un plan de clivaj paralel cu fețele de romboedru (fig. 499).

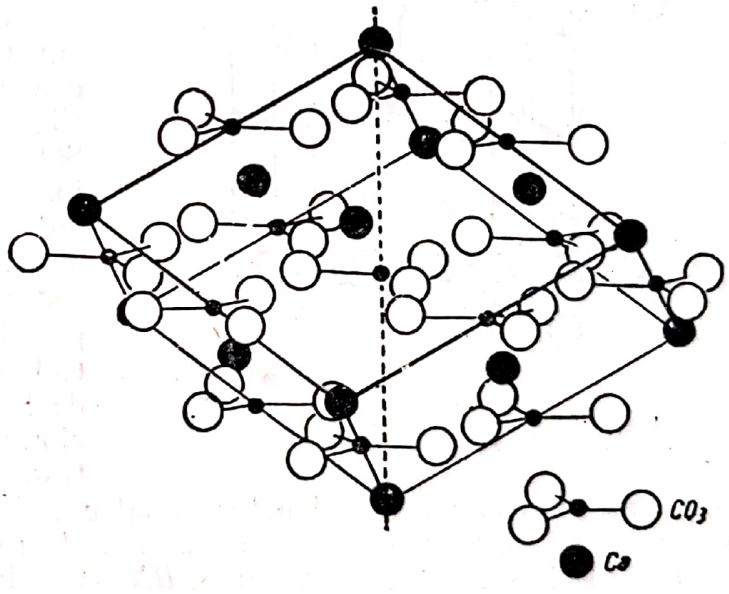


Fig. 499. Structura calcitului.

Exemple: seria carbonaților romboedrici: calcit $CaCO_3$ magnezit $MgCO_3$, dolomit $(Ca, Mg)(CO_3)_2$, smithsonit $ZnCO_3$, rodocrozit $MnCO_3$, siderit $FeCO_3$, $CoCO_3$, $CdCO_3$, azotații de Na și de Li, boratii de Sc, In, Y.

Structura aragonitului apare la carbonații care au $R_A > 1{,}1$ Å dar $< 1{,}43$ Å. Ionii de Ca formează o rețea hexagonală compactă comprimată de-a lungul axei senare, iar grupele de CO_3 planare se intercalează între planele de calciu (fig. 500).

Scanned with OKEN Scanner

Exemple: aragonit $CaCO_3$, stronţianit $SrCO_3$ witherit $BaCO_3$, ceruzit $PbCO_3$, salpetru de potasiu KNO_3, $LaBO_3$.

2) *Structurile cristalelor cu radicali BX_3 piramidali* se deosebesc foarte mult unele de altele după felul cationilor (mărimea, valenţa, polarizaţia).

Un exemplu: structura cloratului de potasiu seamănă cu aceea a calcitului, dar din cauza formei piramidale a ionului ClO_3^- simetria ei este monoclinică, şi nu romboedrică.

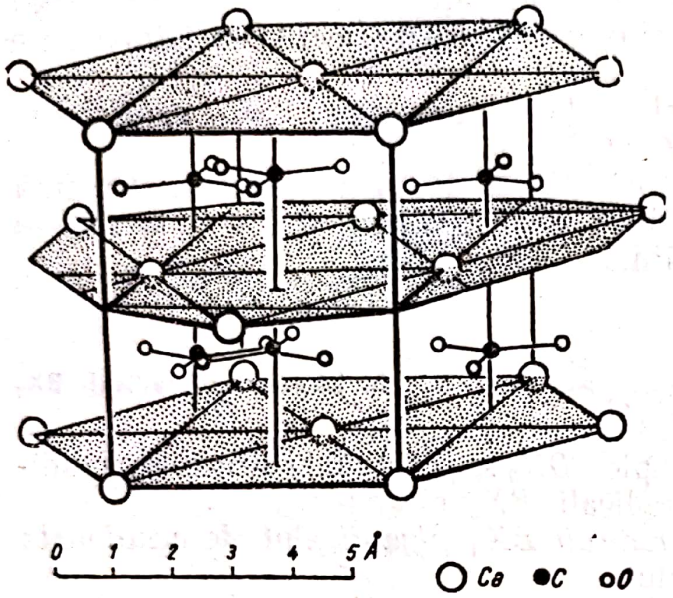


Fig. 500. Structura aragonitului.

c. Structuri cu radicali BX_4

Ionii complecşi de tip BX_4 pot avea o configuraţie tetraedrică regulată sau deformată sau pot fi coplanari cu simetria pătratică.

Structurile cristalelor cu radicali BX_4 *tetraedrici* sînt determinate de raportul razelor ionice. Legăturile din interiorul radicalului sînt homeopolare.

Un exemplu de structură de tip ABX_4 cu radicali tetraedrici este *structura anhidritului* $CaSO_4$ (fig. 501), în care tetraedrii de SO_4 ies bine în evidenţă; fiecare ion de calciu este înconjurat de opt ioni de oxigen. Structura seamănă cu aceea a clorurii de sodiu şi are o simetrie rombică pseudotetragonală. Sulfaţii de Sr (celestina), de Ba (baritina) şi de Pb (anglezitul), precum şi percloratul şi permanganatul de potasiu ($KClO_4$ şi $KMnO_4$) cu cationii mai mari prezintă o structură analogă, dar mai complicată, în care ionii metalici sînt înconjuraţi de 12 ioni de oxigen.

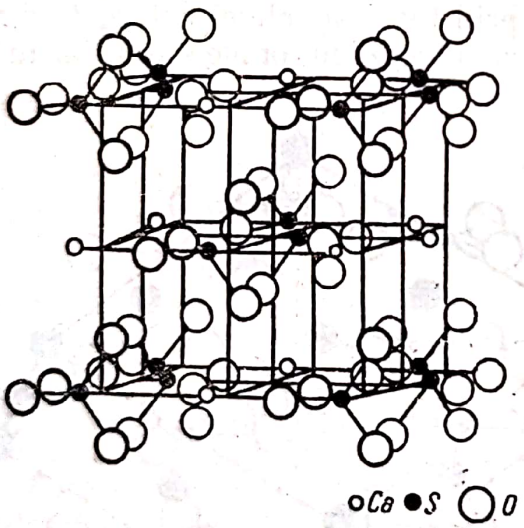


Fig. 501. Structura anhidritului.

Tot astfel şi la compuşii de tip A_2BX_4 cu radicali tetraedrici se deosebesc două tipuri structurale diferite: tipul Na_2SO_4 (thenardit) şi Ag_2SO_4, corespunzător cationilor mai mici, şi tipul K_2SO_4, K_2CrO_4, $(NH_4)_2SO_4$, corespunzător cationilor mai mari.

Structurile ABX_4 prezintă analogii cu structura zirconului $ZrSiO_4$, care face parte din clasa silicaţilor insulari (v. p. 519).

De asemenea structura fosfatului de aluminiu $AlPO_4$ este foarte asemănătoare cu structurile cuarțului SiO_2.

S-a constatat și la alți fosfați analogii cu structurile silicaților, astfel că putem considera fosfații ca o grupă de structuri care prezintă treceri între structurile anizodesmice și cele mezodesmice.

Structurile cu radicali BX_4 în formă de *tetraedri turtiți* apar la wolframit $FeWO_4$, cu coordonare octaedrică a ionilor de oxigen în jurul ionilor de fier; la scheelit $CaWO_4$, opt ioni de oxigen înconjură ionul de calciu.

Radicali BX_4 *coplanari* cu simetrie tetragonală se întîlnesc în cristalele de K_2PtCl_4, K_2PdCl_4, $(NH_4)_2PdCl_4$, în care grupele planare sînt așezate perpendicular pe axa principală de simetrie (fig. 502).

d. Structuri cu radicali BX_6

Ionii complecși BX_6 de formă octaedrică se comportă ca un ion simplu sferic. Cristalele compușilor A_2BX_6 cu astfel de ioni complecși prezintă două serii de structuri:

structura antifluorit, la numeroase săruri haloide complexe de tip K_2PtCl_6 K_2SnCl_6, Cs_2GeF_6 etc., în care octaedrii de BX_6 formează o rețea cubică cu fețele centrate, iar cationii, un cub simplu în interior (fig. 503);

structura hexagonală, la $(NH_4)_2Pt(SCN)_6$, $K_2Pt(SCN)_6$ și $Pb_2Pt(SCN)_6$, în care octaedrii BX_6 formează rețele hexagonale alterne cu plane de cationi (fig. 504).

3. Structuri mezodesmice

Cristalele ionice mezodesmice au o poziție intermediară între cristalele izodesmice fără grupări complexe de ioni și cristalele anizodesmice caracterizate prin radicali, adică grupări formate din particule puternic legate între ele.

În cristalele mezodesmice legătura cea mai puternică dintre un cation și un anion este egală cu suma tuturor celorlalte legături ale anionului, adică exact jumătatea unităților de valență electrostatică a anionului. Cum numai oxigenul intră în considerare ca anion, puterea legăturii cation-anion este egală cu unitatea.

Combinații mezodesmice se formează ori de cîte ori un cation se înconjură cu atîția anioni de oxigen cît este valența cationului (numărul de coordonare egal cu valența cationului), luînd naștere grupări triunghiulare și tetraedrice de oxigen. Astfel, se cunosc combinații mezodesmice numai la borați (grupe BO_3), la silicați (grupe SiO_4) și la germanați (grupe GeO_4). La cationii hexavalenți, ca, de exemplu, W sau Te, coordonarea față de oxigen fiind tetraedrică, nu pot apărea astfel de structuri.

Scanned with OKEN Scanner

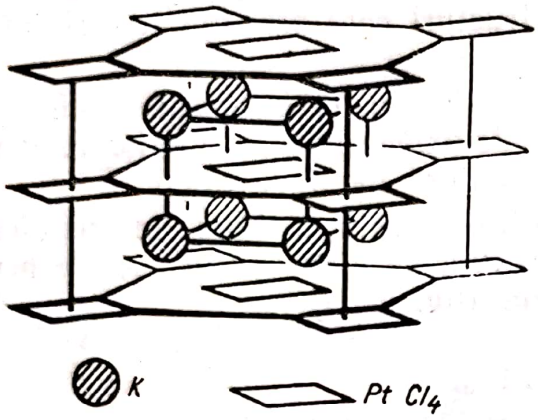


Fig. 502. Structura tetracloroplatinatului de potasiu (II), K_2PtCl_4.

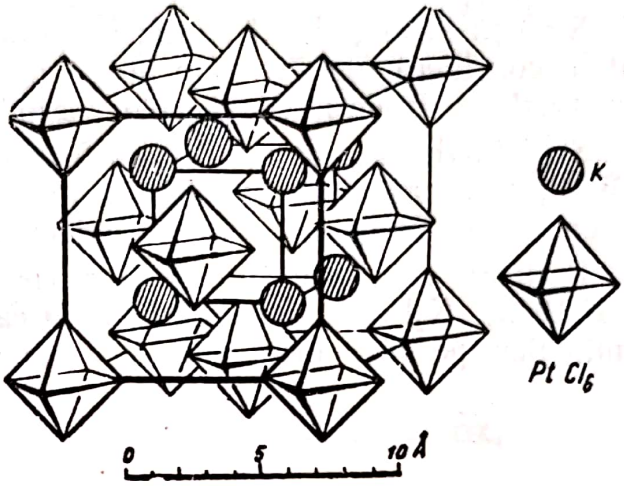


Fig. 503. Structura hexacloroplatinatului de potasiu, K_2PtCl_6.

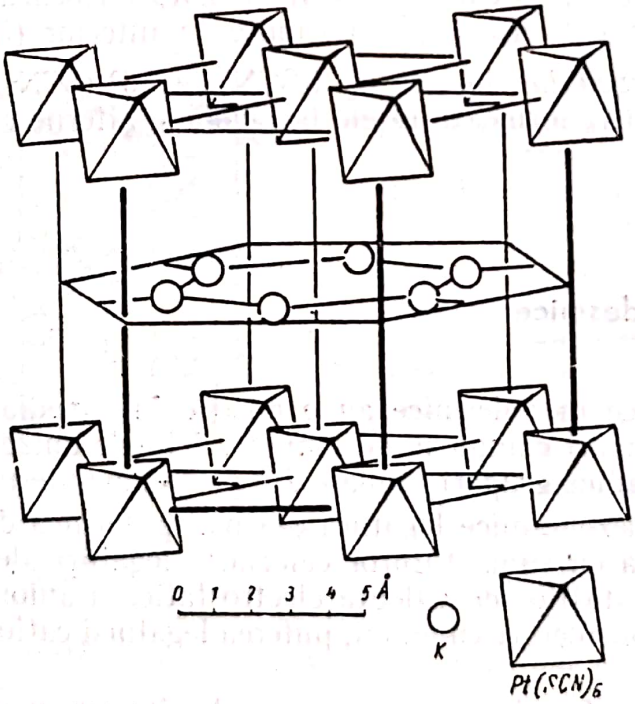


Fig. 504. Structura hexacianoplatinatului de potasiu, $K_2Pt(SCN)_6$.

BIBLIOTECA Centrală Regională IAȘI

Caracteristica combinațiilor mezodesmice este posibilitatea asocierii grupărilor de BO_3, SiO_4, GeO_4 în diferite moduri, dînd naștere la structuri foarte variate. Aceasta se datorește faptului că una din valențele oxigenului îl leagă pe acesta cu un cation central în grupările triunghiulare și tetraedrice de oxigen, iar a doua valență a oxigenului rămîne disponibilă în întregime, putînd lega oxigenul fie cu un cation de altă natură, fie tot cu un cation central la fel cu primul. Astfel pot apărea în structura cristalului grupe izolate de BO_3, SiO_4, GeO_4 legate între ele prin alți cationi sau mai multe astfel de grupe pot fi legate printr-un anion comun în complexe finite (inele, cicluri), sau în complexe infinite (lanțuri, plane, construcții tridimensionale), ce caracterizează structurile mezodesmice.

a. Structura boraților

La ortoboraţi se cunosc structuri cu grupe planare de BO_3 izolate. Acestea sînt legate între ele numai prin cationi străini. Din această cauză ortoboraţii cristalizează după tipul carbonaților romboedrici. De exemplu, mineralul nordenskjöldin, $CaSn(BO_3)_2$.

La metaboraţi apar grupări ciclice, inele de $(B_3O_6)^{3-}$, ca la $K_3B_3O_6$, sau grupări în lanțuri infinite de B — O, cu repetarea la infinit a formulei $(BO_2)^-$, ca, de exemplu, la CaB_2O_4 (fig. 505).

Nu se cunosc grupări de BO_3 în rețele plane infinite. Trioxidul de bor, la care ne-am putea aștepta să apară structura stratificată analogă grafitului, nu cristalizează, rămînînd sticlos-amorf. Tendința de a se solidifica sub formă de sticlă a oxizilor de B și de Si este tot o consecință a legăturii mezodesmice, care se stabilește deja în starea lichidă-vîscoasă, sub forma unor grupări neregulate care prin răcire „îngheață", fără a se mai ordona după o rețea cristalină.

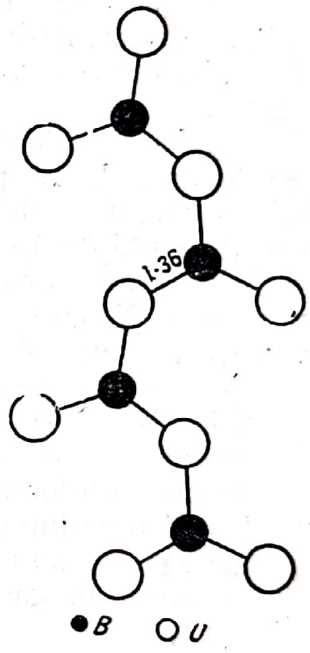


Fig. 505. Motiv structural la boraţi. Lanțuri infinite de $(BO_2)^-$.

b. Structura silicaților

Silicații constituie pentru geologi și mineralogi, cea mai interesantă clasă de minerale, avînd o participare deosebit de importantă în structura scoarței globului pămîntesc. Clasificarea silicaților a fost una din cele mai dificile probleme ale chimiei și mineralogiei; pînă mai acum 30 de ani rezultatele studiului compoziției chimice a silicaților erau încă neconcludente.

Bazîndu-se mai mult pe proprietățile fizice caracteristice (clivaj, greutate specifică etc.), mineralogii au împărțit mineralele silicatate în următoarele grupe mari naturale:

Scanned with OKEN Scanner

silicaţii lamelari — mineralele din marea familie a micelor care prezintă un clivaj paralel cu o faţă cristalografică (pinacoidul bazal);

silicaţii fibroşi — mineralele din familiile piroxenilor şi amfibolilor, care dau azbesturi, caracterizate printr-un clivaj după două direcţii de feţe cristalografice (prismă);

silicaţii grei, cum sînt olivinele şi granaţii;

silicaţii uşori, ca, de exemplu, feldspaţii şi cuarţul.

Clasificarea chimică iniţială a silicaţilor se baza pe existenţa ipotetică a diverşi acizi silicici din care se deduceau formulele chimice ale mineralelor silicatice: ortosilicaţi, metasilicaţi, bi-, tri-, polisilicaţi, caracterizaţi prin anumiţi radicali acizi, ca SiO_4 (orto), SiO_3 (meta), Si_2O_5, Si_2O_9, Si_3O_8 etc.

Nu s-a găsit nici o corespondenţă între aceşti radicali şi grupele naturale de silicaţi definite pe bază de proprietăţi fizice.

Aşa, de pildă, în vechile formule chimice ale mineralelor din grupa naturală a micelor, găsim radicali foarte variaţi — SiO_4, SiO_6, Si_2O_5, SiO_3, Si_2O_9—, deci nici o trăsătură comună la un grup de minerale aşa de caracteristic şi unitar.

La fel, la feldspaţii plagioclazi, care constituie un grup natural de minerale strîns legate prin treceri continue de la albit la anortit, formînd cristale mixte, formulele chimice sînt foarte diferite: $NaAlSi_3O_8$, albitul, trisilicat; $CaAl_2(SiO_4)_2$, anortitul, ortosilicat.

Problema silicaţilor a fost rezolvată prin studiul acestora cu ajutorul radiaţiilor X, cu care ocazie s-a văzut că mineralele unei grupe naturale de silicaţi prezintă şi o structură analogă.

Analiza roentgenografică a descoperit legile structurii atomice a silicaţilor. Rezolvarea problemei silicaţilor constituie unul din cele mai mari triumfuri ale cristalochimiei.

Locul vechilor formule chimice l-au luat formulele structurale. Silicaţii pot fi mai bine înţeleşi pe baza structurii decît pe baza compoziţiei chimice.

La baza structurii silicaţilor stă grupa tetraedrică $(SiO_4)^{4-}$, care se repetă ca un motiv fundamental, articulat în diferite feluri şi formînd scheletul întregii reţele a silicaţilor. Legătura între siliciu şi oxigen este cea mai puternică legătură din toate structurile cristaline. Cationul tetravalent de siliciu are o rază foarte mică (0,39 Å), iar anionul bivalent de oxigen are în schimb o rază mare (1,32 Å). Raportul razelor $R_A : R_X$ determină coordonarea tetraedrică, iar dimensiunile şi forma tetraedrilor de SiO_4 sînt constante, oricare ar fi structura silicatului. Distanţa Si—O este de 1,7 Å, iar distanţa O—O este 2,6 Å.

Ca şi la structurile mai simple, şi la silicaţi se aplică legea razelor ionice şi regula valenţelor electrostatice, care prevede că sarcina electrică negativă a fiecărui anion este neutralizată de totalitatea legăturilor de valenţă ce pleacă de la toţi cationii cei mai apropiaţi către acest anion.

Tetraedrii de SiO_4 pot apărea izolaţi în structură sau legaţi mai mulţi unul de altul. Legătura între aceste grupe se face totdeauna prin intermediul oxigenului; niciodată atomii de siliciu nu se leagă direct între ei, cum se întîmplă la combinaţiile organice, unde între atomii de carbon pot fi legături directe.

După felul în care se angrenează tetraedrii de SiO_4 în structură, se deosebesc următoarele clase structurale de silicaţi:

Nezosilicați

Această clasă cuprinde silicații constituiți din tetraedri independenți de SiO_4 legați prin cationi (structuri insulare) și corespunde grupei naturale a silicaților grei fără clivaj bun. După clasificarea chimică ar fi ortosilicați. Exemplul cel mai tipic este acela al olivinei $(Mg, Fe)_2 SiO_4$. În structura acestui silicat apar grupe izolate de SiO_4 care sînt legate între ele prin ioni de magneziu și de fier (fig. 506, *a* și 507). Raportul O : Si = 4 : 1.

Ionii de oxigen formează o structură hexagonală aproape compactă de simetrie rombică pseudohexagonală, în spațiile libere ale structurii fiind așezați ionii de siliciu și de magneziu în coordonare tetraedrică, respectiv octaedrică.

Conform regulii valențelor electrostatice, fiecare ion de oxigen este legat, pe de o parte, printr-o valență cu un ion de Si^{4+}, iar pe de altă parte, prin a doua valență este legat de trei cationi bivalenți. Un ion de Mg^{2+} fiind legat de șase ioni de oxigen, valoarea unei singure legături este $z/n = 2/6 = 1/3$; în felul acesta, suma valențelor oxigenului fiind egală cu 2, valența liberă a ionului de oxigen trebuie să se repartizeze la trei cationi.

Spre deosebire de olivină, în structura fenacitului cationul de Be^{2+}, cu rază atomică foarte mică, este coordonat tetraedric.

Din această clasă de silicați fac parte: mineralele din seria olivinei, mineralele din seria chondroditului, fenacitului, willemitului, granației, zirconul, titanitul, epidoții, unii alumino-silicați (distenul, sillimanitul, andaluzitul și mullitul), topazul și staurolitul.

De remarcat prezența de grupe AlO_6, alături de tetraedrii de SiO_4, la alumino-silicați; octaedrii de AlO_6 formează catene în lungul axei *z* (cu excepția mullitului).

Sorosilicați

În această clasă au fost întrunite structuri de silicați cu grupe de doi tetraedri de SiO_4 legați printr-un oxigen comun care este situat între doi ioni de siliciu. Grupul astfel format este un dublu tetraedru $[Si_2O_7]^{6-}$ și are șase valențe libere, care pot fi legate de cationi (v. fig. 506, *b*). Raportul O : Si = = 7 : 2.

Exemple de minerale în structura cărora apar astfel de grupe: thortveititul $Sc_2 [Si_2O_7]$, thalenitul $Y_2 [Si_2O_7]$, calamina = hemimorfitul $(OH)_2Zn_4 [Si_2O_7] \cdot H_2O$ și mineralele din grupa melilitului.

Vesuvianul prezintă pe lîngă grupe de dublu-tetraedri și grupe izolate de tetraedri $(OH)_4 \; Ca_{10}Al_4 \; (Mg, Fe)_2 \; [Si_2O_7]_2 \cdot [SiO_4]_5$.

Ciclosilicați

Ciclosilicații sînt caracterizați prin grupări inelare de trei, patru sau șase tetraedri de SiO_4 legați fiecare prin două colțuri (doi ioni de oxigen comuni). Raportul O : Si = 3 : 1.

Scanned with OKEN Scanner

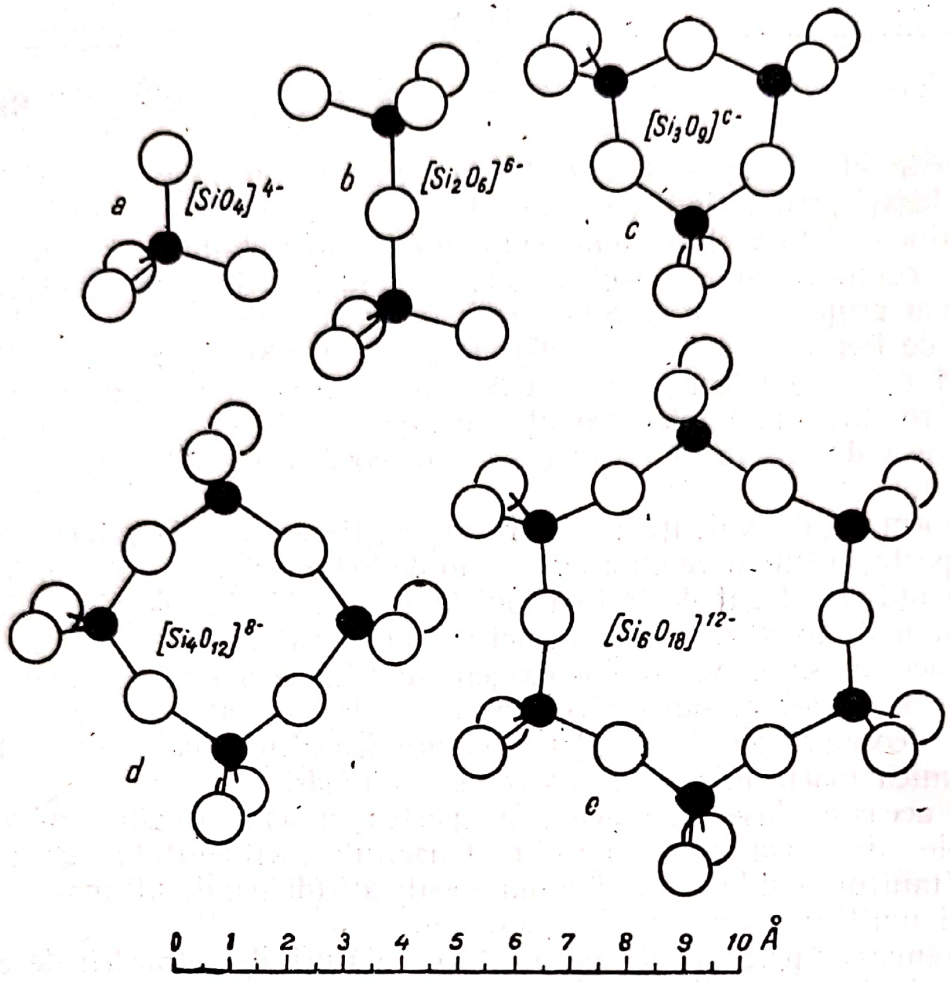


Fig. 506. Modul de asociere a tetraedrilor de SiO_4 în structura nezosilicaţilor, sorosilicaţilor şi ciclosilicaţilor:
a — olivină; *b* — thortveitit; *c* — benitoit; *d* — apofilit; *e* — beril.

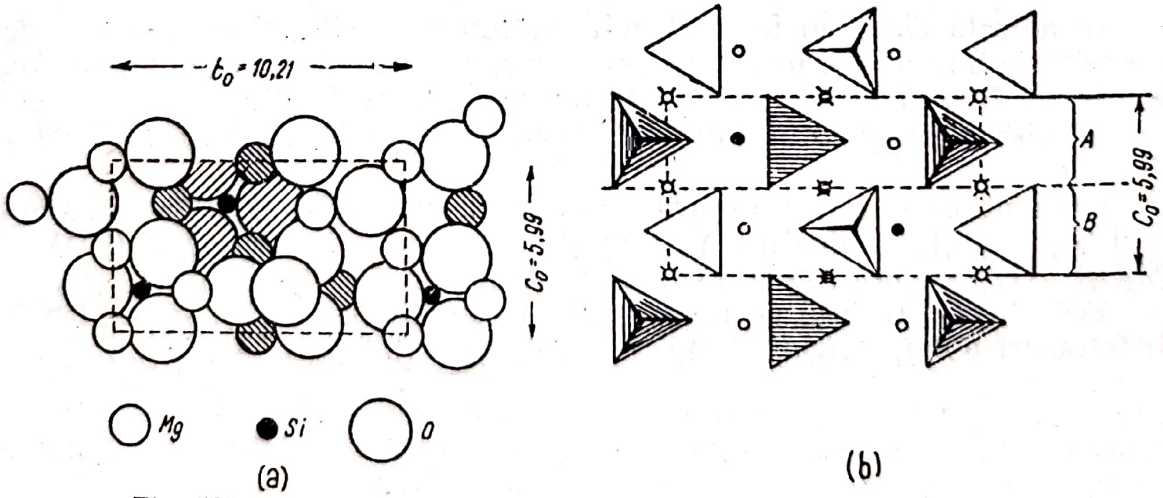


Fig. 507. Structura de nezosilicat a olivinei proiectată pe planul (100):
a — aşezarea atomilor de Mg şi a grupelor de SiO_4 reprezentaţi prin cercuri; *b* — *idem*, grupele SiO_4 sînt reprezentate prin tetraedri. (Tetraedrii sînt aşezaţi alternativ cu vîrfurile în sus şi în jos în compartimente diferite ale reţelei la niveluri diferite: cei albi (*B*) mai jos, cei haşuraţi (*A*) mai sus. Punctele şi cerculeţele reprezintă ioni de Mg).

Complexe inelare de cîte trei tetraedri $[Si_3O_9]^{6-}$ se întîlnesc la wollastonit $Ca_3Si_3O_9$ și la benitoit $BaTiSi_3O_9$ (v. fig. 506, *c*).

Inele de patru tetraedri $[Si_4O_{12}]^{8-}$ apar la axinit și la apofilit; acesta are însă o structură lamelară și este clasat la filosilicați (v. fig. 506, *d*).

Există și grupe de 5 tetraedri $[Si_5O_{16}]^{12-}$ legați în cruce cu un tetraedru în centru, la mineralul zunyit.

Complexe inelare de șase tetraedri $[Si_6O_{18}]^{12-}$ apar în structura berilului $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, una din cele mai frumoase structuri de silicați (v. fig. 506, *e*). Inelele hexagonale de SiO_4 sînt suprapuse în așa fel încît formează canale larg deschise în structură și prin care trec axele de simetrie senare (fig. 508, *a*). În aceste canale se găsește oclus uneori heliul.

Complexele inelare suprapuse alternativ sînt legate între ele prin cationi de Al și de Be. Aceștia se coordonează cu șase, respectiv patru ioni de oxigen în așa fel încît ionii de oxigen ai unui plan de inele sînt legați de ionii de oxigen ai planului de deasupra și ai celui de dedesubt, întreaga structură fiind astfel legată atît lateral cît și vertical.

Structuri analoge cu aceea a berilului prezintă și cordieritul $Al_3Mg_2[AlSi_5O_{18}]$ și turmalina $(Na, Ca)(Mg, Al)_6[B_3Al_3Si_6(O,OH)_{30}]$.

Aceasta din urmă este constituită din coloane de complexe inelare polare legate cîte două prin vîrfurile tetraedrilor, un complex de simetrie ditrigonală cu șase tetraedri de SiO_4 și altul, opus, de simetrie trigonală de șase tetraedri de AlO_4 și BO_4. Pe axele ternare ale inelelor sînt situați ionii de sodiu și de calciu. Coloanele inelare sînt legate prin ioni de Mg și Al (fig. 508, *b*).

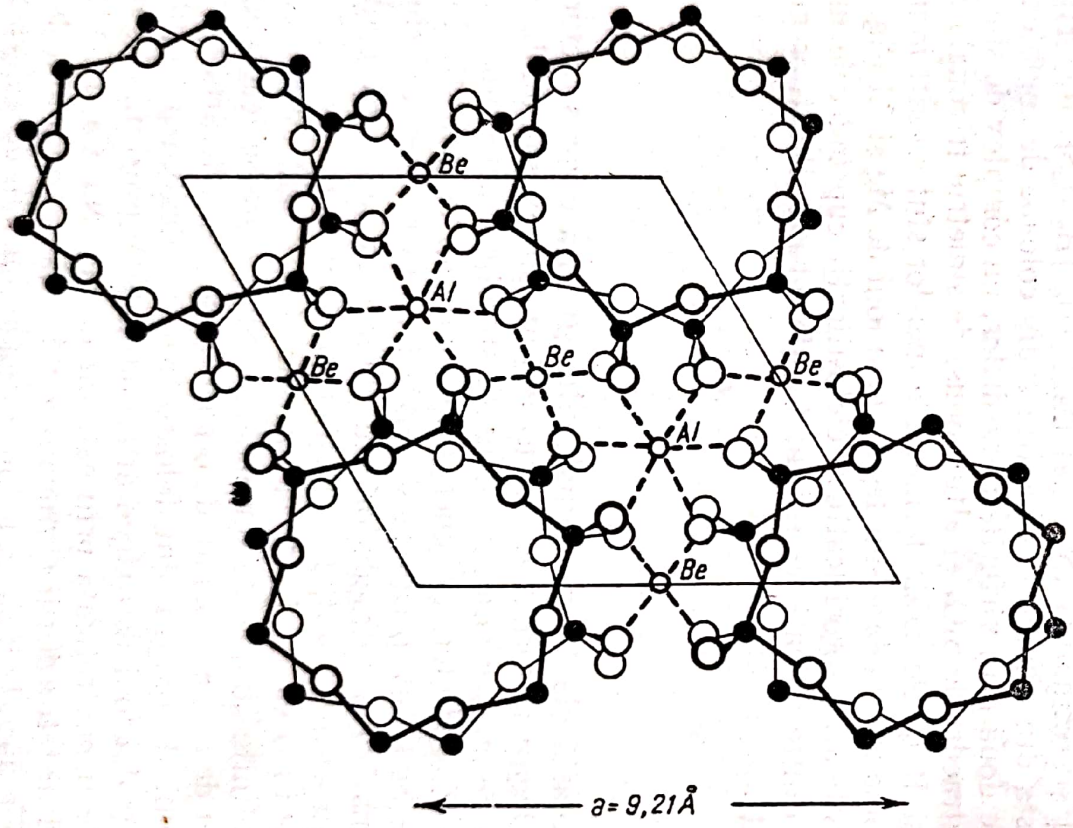
Nezosilicații, sorosilicații și ciclosilicații cuprind cele mai multe pietre prețioase dintre silicați, constituind astfel grupa silicaților prețioși, de tipul ortosilicați.

Inosilicați

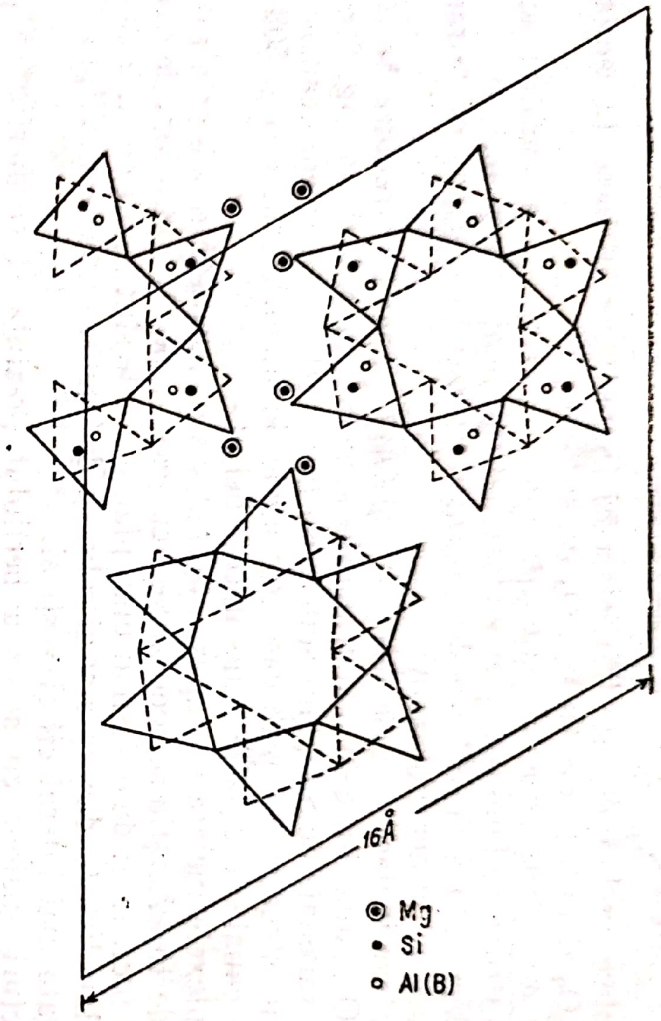
În această clasă sînt grupați silicații în a căror structură tetraedrii de SiO_4 sînt legați în formă de lanțuri infinite simple sau duble prin intermediul unor ioni comuni de oxigen. Această structură determină un clivaj „fibros" după axa *Z*, caracteristic unei grupe naturale de silicați. Înlănțuirea tetraedrilor de SiO_4 într-o catenă se poate face prin repetarea simplă unilaterală sau alternativă a tetraedrilor sau chiar prin repetarea unor grupe liniare, spirale sau arcuite de 3, 4, 5, 6 și chiar 7 tetraedri.

1. P i r o x e n i i. Structura acestor silicați este caracterizată prin lanțuri infinite simple de tetraedri de SiO_4, care se leagă unii de alții prin cîte un ion de oxigen comun, de o parte și de alta a fiecărui tetraedru; valențele acestor ioni de oxigen sînt folosite pentru alcătuirea lanțului de tetraedri, iar ceilalți doi ioni de oxigen ai grupului SiO_4 prezintă cîte o valență liberă, care poate fi neutralizată prin cationii de Mg, Na, Ca, Fe^{3+}, Al (fig. 509, *a*).

Fiecărui tetraedru îi revine un ion de siliciu și doi ioni de oxigen comuni, ceea ce se reduce la un singur ion întreg și doi ioni de oxigen necomuni; compoziția unui lanț infinit simplu este deci $\infty (SiO_3)^{2-}$, iar silicatul respectiv



(a)



(b)

Fig. 508. Structuri de ciclosilicaţi:
a — berilul; *b* — turmalina.

apare chimiceşte ca un metasilicat. Tetraedrii sînt aşezaţi alternativ de o parte şi de alta a direcţiei lanţului (fig. 509, *a*). Raportul O : Si = 3 : 1.

Analiza roentgenografică a dovedit însă că nu există grupări SiO_3, ci, ca de altfel la toţi silicaţii, grupări tetraedrice de SiO_4.

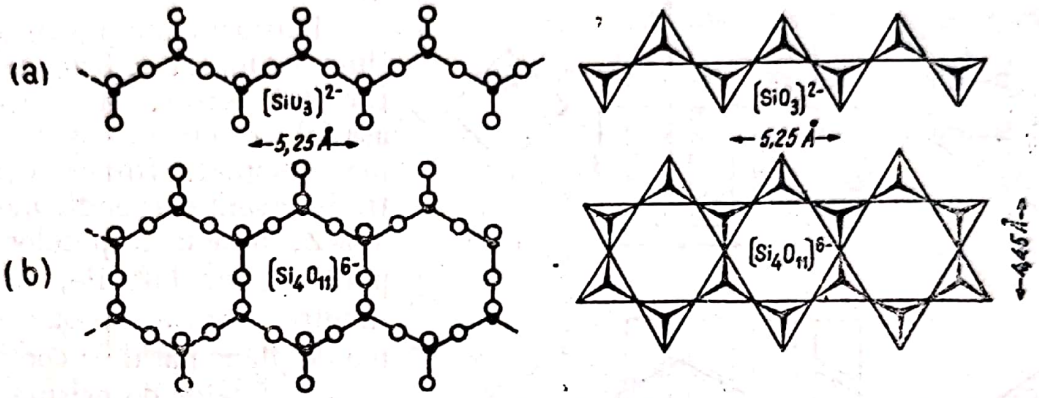


Fig. 509. Modul de asociere a tetraedrilor de SiO_4 în structura inosilicaţilor: *a* — lanţuri infinite simple (piroxeni); *b* — lanţuri infinite duble (amfiboli).

Exemple de minerale cu această structură: enstatit $MgSiO_3$, diopsid $CaMg\,[SiO_3]_2$, jadeit $NaAl\,[SiO_3]_2$ şi egirin $NaFe^{3+}\,[SiO_3]_2$ din familia piroxenilor.

2. Amfiboliii. Structura acestor silicaţi este caracterizată prin benzi infinite de tetraedri de SiO_4, cu ochiuri hexagonale, formate prin alăturarea a două lanţuri simple legate din doi în doi tetraedri printr-un al treilea oxigen comun, luînd aspectul unor zale cu inele de formă hexagonală (fig. 509, *b*). Prin valenţele libere aceste lanţuri duble se leagă cu alte benzi, prin diverşi ioni metalici. În ochiurile hexagonale este loc pentru ionii de $(OH)^-$ şi de F^-.

Formula benzii este $\infty\,[Si_4O_{11}]^{6-}$, iar raportul O : Si = 11 : 4. Formula structurală a amfibolilor este mai complicată decît aceea a piroxenilor. De exemplu: antofilitul $(OH, F)_2\,(Mg, Fe)_5\,[Si_4O_{11}]_2$, tremolitul $(OH, F)_2\,Ca_2\,Mg_5\,[Si_4O_{11}]_2$, hornblenda $(OH,F)_2\,(Ca, Na)_2\,(Al, Fe^{2+}, Mg)_5\,[(Si, Al)_4O_{11}]_2$.

În formula hornblendei se observă că în tetraedrii de SiO_4 o parte din ionii de siliciu pot fi înlocuiţi prin ioni de aluminiu, fapt ce s-a constatat de altfel şi la augite.

Exemple de structuri cu lanţuri de grupe liniare de mai mulţi tetraedri de SiO_4:

grupe de trei: wollastonit $CaSiO_3$

grupe de cinci: rodonit $(Mn, Ca)_5\,[Si_5O_{15}]$

grupe de şapte: piroxmangit $(Mn, Fe, Ca, Mg)_7\,[Si_7\,O_{21}]$.

Clivajul inosilicaţilor. Această clasă structurală de silicaţi corespunde grupei naturale de silicaţi cu clivaj fibros. Structura în lanţuri infinite explică acest clivaj.

Lanţurile sînt aşezate paralel cu axa cristalografică *Z*.

Legăturile dintre ionii de oxigen și de siliciu fiind mai puternice decît legăturile cu ceilalți cationi, coeziunea în direcția axei Z, adică în lungul lanțurilor, este mult mai puternică decît în celelalte direcții, astfel că direcțiile de clivaj vor fi paralele cu lanțurile de SiO_4.

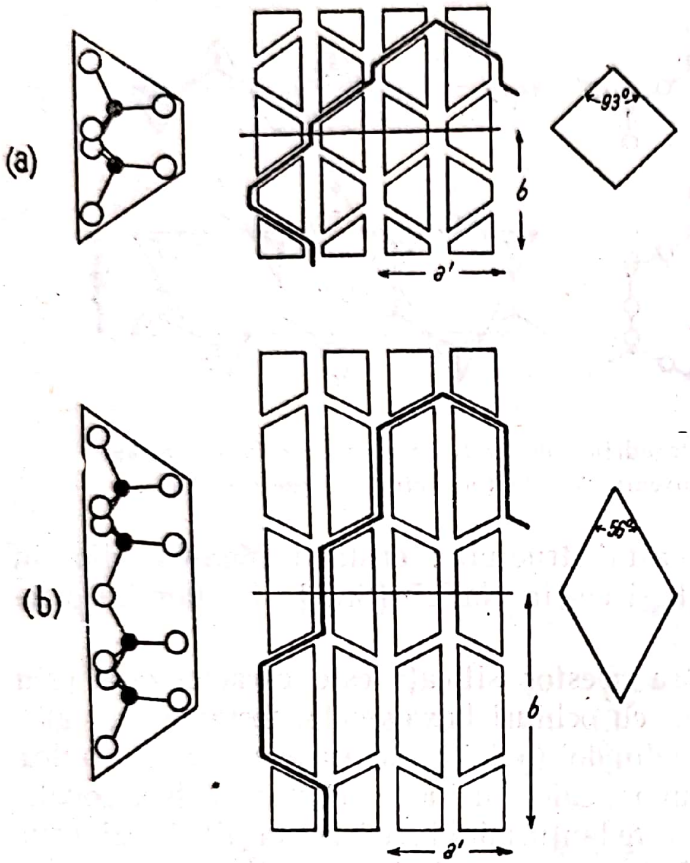


Fig. 510. Explicarea clivajelor inosilicaților în secțiuni transversale lanțurilor de tetraedri:
a — piroxeni; *b* — amfiboli.

Lanțurile simple au o secțiune în formă de trapez scurt. Ele sînt așezate alternativ în așa fel ca să ocupe spațiul cît mai complet. Într-o secțiune transversală perpendiculară pe axa Z, bazele trapezelor sînt paralele, iar laturile, în prelungire, formează două sisteme de plane paralele corespunzătoare fețelor de prismă (110) ce formează un unghi de 93°. Acestora le corespund cele două sisteme de plane de clivaj caracteristice piroxenilor (fig. 510, *a*).

La amfiboli, secțiunea benzilor de tetraedri este de formă trapezoidală alungită. Din așezarea lor rezultă direcții de plane prismatice care fac un unghi de 124°, cărora le corespunde clivajul perfect al amfibolilor (fig. 510,*b*).

Filosilicați

În această clasă de silicați sînt cuprinse mineralele constituite din tetraedri de SiO_4 reuniți prin trei ioni comuni de oxigen în așa fel încît fiecare tetraedru este înconjurat de alți trei, cu bazele în același plan, formînd, în total, rețele plane infinite cu ochiuri hexagonale (fig. 511). La fiecare tetraedru rămîne liberă cîte o singură valență îndreptată perpendicular pe rețeaua plană infinită; toate valențele libere sînt îndreptate astfel într-o singură direcție și se neutralizează prin ioni metalici ce leagă între ele rețelele de SiO_4. Motivul care se repetă este format din doi tetraedri. Compoziția acestor rețele este deci $[Si_2O_5]^{2-}$, raportul între O și Si fiind 5 : 2.

Structura acestor rețele plane de tetraedri explică, pe de o parte, simetria pseudohexagonală a mineralelor din această clasă și, pe de altă parte, clivajul lamelar perfect, paralel cu baza. Într-adevăr legătura oxigenului cu cationii

între planele de tetraedri este mult mai slabă decît legătura dintre siliciu și oxigen. În această clasă structurală intră mineralele cu clivaj lamelar, adică micele, talcul, cloritele și, în genere, mineralele filitice din argile și soluri.

Modelul structural al micelor *(fig. 512)*

Rețeaua plană infinită a micelor, adică straturile de Si_2O_5, prezintă două fețe: fața *A* cu ionii de oxigen din vîrfurile tetraedrilor de SiO_4 și fața *B* cu ionii de oxigen ce constituie bazele tetraedrilor. La mice, straturile de Si_2O_5 se succed în așa fel încît își arată mereu aceeași față: *AB...BA...AB...BA*. Pe fețele *A*, între ionii de oxigen din vîrfurile tetraedrilor, sînt locuri goale hexagonale în care se află de obicei un ion de $(OH)^-$ care are aceeași mărime ca un ion de O^{2-}. În felul acesta planul reticular *A* prezintă o structură compactă.

Planele *A* sînt suprapuse și legate strîns între ele prin intermediul cationilor mici de Al^{3+} la muscovit sau de Mg^{2+} și Fe^{2+} la biotit, care găsesc loc în spațiile dintre ionii de oxigen și de OH. Ionii de OH sînt legați direct de cationi. Coordonarea este octaedrică. Pe fețele *B* se găsesc spații goale de formă hexagonală între bazele tetraedrilor; în aceste goluri, între planele *B* succesive, se așază ionii mari ai metalelor alcaline și alcalino-teroase în coordonarea: un

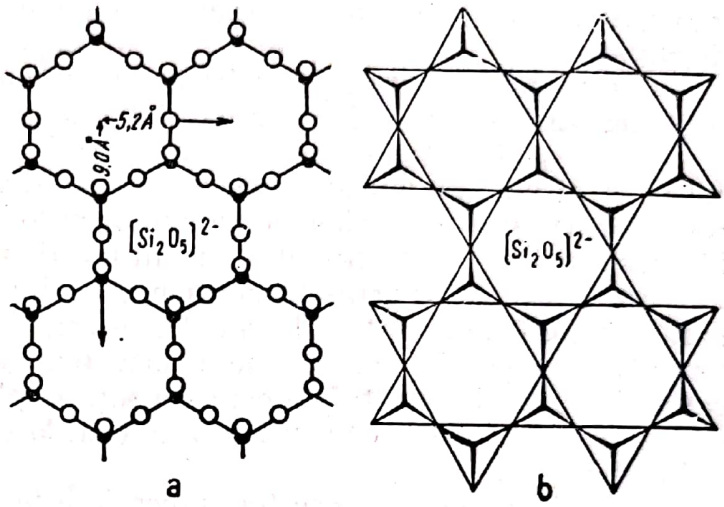


Fig. 511. Modul de asociere a tetraedrilor de SiO_4 în structura filosilicaților.

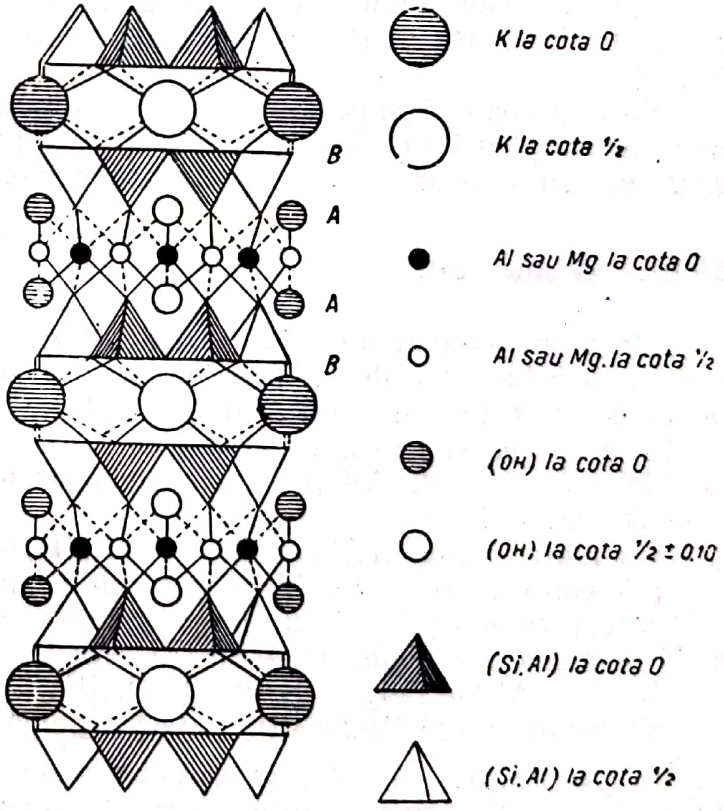


Fig. 512. Structura muscovitului.

cation la 12 ioni de oxigen (un cation la fiecare unitate Si_4O_{10}). Din cauza cationilor mari însă distanța între planele *B* este mai mare decît distanța planelor *A* cu cationi mici.

Două straturi de tetraedri de SiO_4 legate strîns prin cationii mici de Mg^{2+} sau Al^{3+} constituie pachetul structural fundamental de mică ce nu mai poate fi clivat.

Considerînd structura geometrică, un astfel de pachet se arată a fi constituit dintr-un strat de octaedri îmbinat între două straturi de tetraedri.

Acest model structural caracterizează următoarele grupe de minerale: talcul și pirofilitul, micele, micele casante (margarit, cloritoid etc.), cloritele și parte din mineralele complexului argilos al solului, cum sînt micele hidratate (illit, vermiculit etc.), montmorillonitul, beidellitul etc.

Ele se deosebesc prin structura pachetului elementar și prin felul de legătură a pachetelor între ele. Pentru ușurarea comparării acestor structuri, formulele lor pot fi redate în felul următor: se scrie în primul rînd natura cationilor mici din stratul de octaedri (dintre planele *A*), urmează compoziția stratului cu tetraedri inclusiv ionii de OH, la urmă se trec cationii mari dintre planele *B*.

Formula generală a acestor minerale este deci de tipul:

$$Y_{2...3}(OH,F)_2[(Si,Al)_4O_{10}]X_{0...1},$$

Y fiind cationii mici, în coordonare octaedrică, iar *X*, cationii mari, în coordonare dodecaedrică.

Cationii mici *Y* pot fi Al^{3+} sau Mg^{2+}, la care se mai adaugă uneori Ti^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Li^+; cationii mari *X* pot lipsi sau pot fi K^+, Na^+, Ca^{2+}.

Siliciul poate fi înlocuit parțial prin aluminiu; în acest caz apar cationii mari monovalenți sau bivalenți, după cum proporția Si : Al este 3 : 1 sau 2 : 2, pentru păstrarea electroneutralității complexului.

Structuri de filosilicați

Structura cea mai simplă o prezintă *grupa talc-pirofilit*, lipsită de cationii mari și deci fără ioni de Al^4 în tetraedri (fig. 513 și 514, *a*). Exemple de minerale din această grupă: pirofilit $Al_2^{3+}(OH)_2[Si_4O_{10}]$, talc $Mg_3^{2+}(OH)_2[Si_4O_{10}]$.

În *grupa micelor* fiecare al patrulea ion de siliciu este înlocuit cu un ion de Al^{3+} (tetraedri de AlO_4), ca urmare apar ioni de K și de Na, între planele *B* (fig. 514, *b*).

Exemple: muscovit $Al_2(OH)_2[Si_3Al^4O_{10}]K$, flogopit $Mg_3(OH)_2[Si_3Al^4O_{10}]K$, paragonit $Al_2(OH)_2[Si_3Al^4O_{10}]Na$, biotit, mica de litiu.

Structura biotitelor și micelor de litiu se complică prin înlocuirea parțială a Al și Mg din octaedri prin Fe, Li etc:

biotit: $(Al,Mg,Fe)_{2-3}(OH)_2[Si_3Al^4O_{10}]K$,

zinnwaldit: $(Al,Mg,Fe,Li)_{2-3}(OH,F)_2[Si_3Al^4O_{10}]K$.

Grupa micelor casante. Se caracterizează prin înlocuirea siliciului în proporție de 50% cu aluminiu, valențele compensîndu-se prin înlocuirea ionilor de K^+ cu ioni de Ca^{2+}. Exemplu: margarit $Al_2(OH)_2[Si_2Al_2^4O_{10}]Ca$.

Mineralele din *grupa cloritelor* au o structură mai complicată, avînd o proporție mult mai mare de ioni $(OH)^-$.

Prin analiza roentgenografică s-au scos în evidență straturi de brucit $Mg(OH)_2$ intercalate între pachete elementare de tip mică. Astfel, în locul

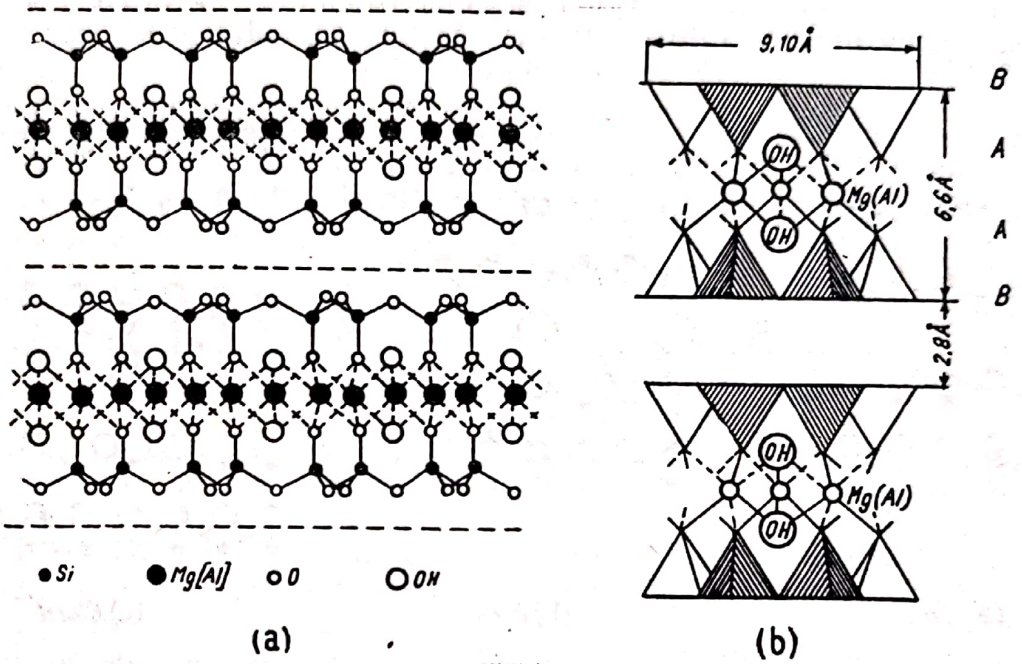


Fig. 513. Structura pachetului fundamental la talc:
a — proiectată de-a lungul axei *a*; *b* — reprezentare prin tetraedri.

planelor de cationi mari (K^+) apar la clorite rețele de octaedri de $Mg_2Al(OH)_6^-$ (fig.514, *c*).

Formula generală a cloritelor: $(Mg,Fe)_3(OH)_2[Si_3Al^4O_{10}] \cdot Mg_2Al(OH)_6$.

Mineralele complexului argilos al solului se caracterizează prin cantități variabile de molecule de apă între pachetele elementare de mică, ocupînd parțial locul cationilor mari alcalini; aceste minerale prezintă fie înlocuiri, în proporție mai mică decît la mice, a siliciului prin aluminiu în tetraedri (illit, vermiculit), fie înlocuiri de ioni de Al^{3+} prin ioni de Mg^{2+} în octaedrii cationilor mici (montmorillonit). Deficitul de sarcini electrice rezultat prin aceste înlocuiri este compensat prin pătrunderea de cationi mari între pachetele (foițele) elementare.

Printre mineralele argiloase din sol se deosebesc trei grupe principale: grupa micelor hidratate, grupa montmorillonitului și grupa caolinitului. Primele două grupe au rețea tristratificată (2 straturi de tetraedri de Si între care se găsește un strat de octaedri de Al), iar ultima grupă, o rețea bistratificată (un strat de tetraedri de Si și unul de octaedri de Al).

Grupa micelor hidratate. Mineralul cel mai reprezentativ al acestei grupe, illitul, se deosebește de mica potasică printr-un conținut mult mai mic de K; conține în schimb apa adsorbită. Formula generală a illitului este:

$$(Al,Mg,Fe)_{2-3}(OH)_2[Si_{4-x}Al^4_xO_{10}]K_x \cdot nH_2O \text{ în care } x < 1.$$

Mineralele din *grupa montmorillonit*, spre deosebire de toate celelalte minerale micacee și argiloase, se caracterizează printr-o rețea extensibilă, putînd reține, între pachetele elementare de tip mica, cantități variabile de molecule de apă, fapt ce produce dilatarea considerabilă a spațiului dintre pachete (fig. 514,*d*). Așa se explică mărirea volumului („gonflare") solurilor argiloase după umezire (ploaie etc.) și contracția solului la uscare.

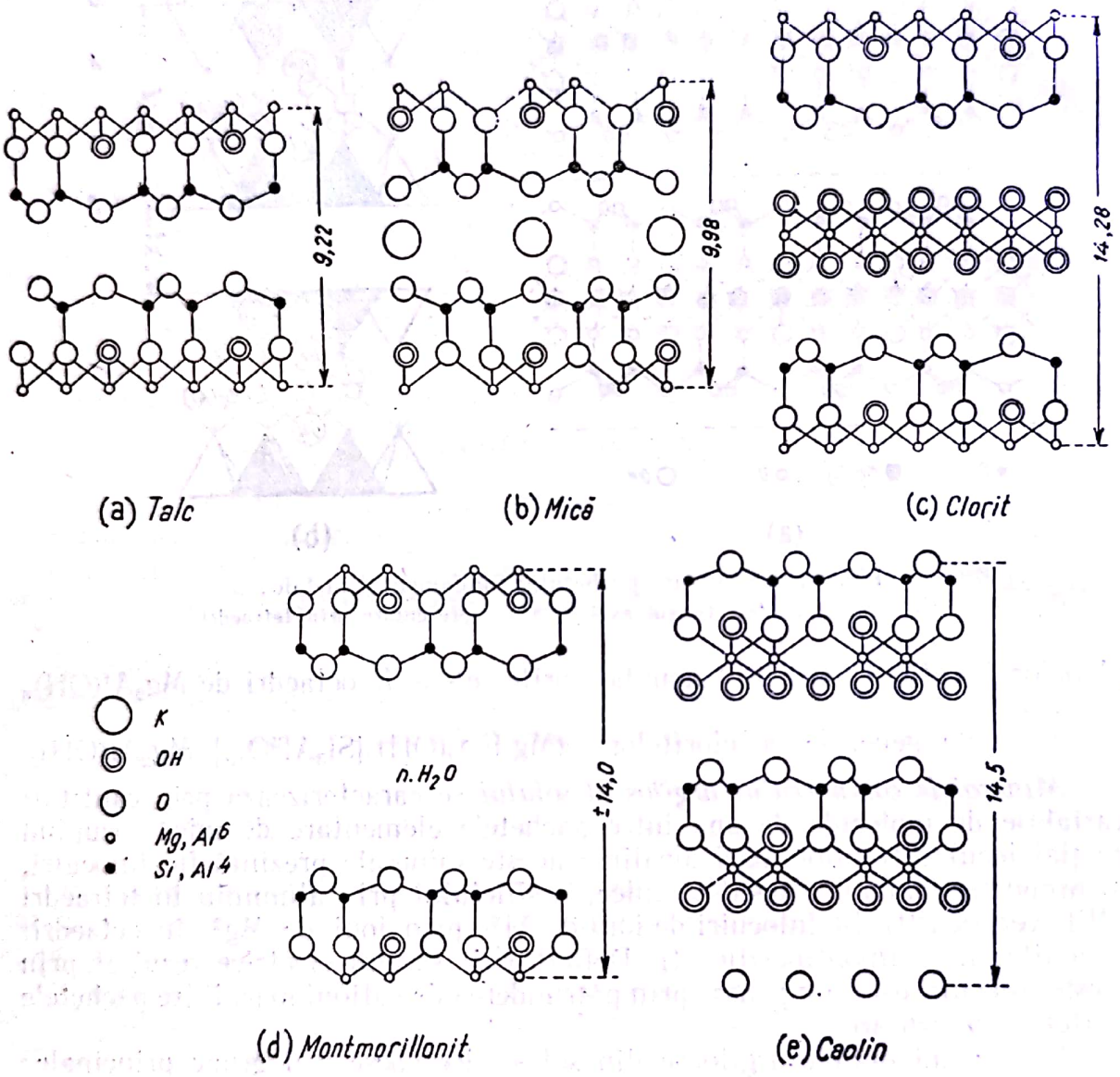


Fig. 514. Scheme de structuri de filosilicați arătînd modul de legătură a pachetelor fundamentale de tetraedri între ele:
a — talc; *b* — mică; *c* — clorit; *d* — montmorillonit; *e* — caolin.

Pe cînd la mică constanta rețelei în direcția axei Z este de cca. 10 Å, la montmorillonit ea ajunge la 12,4; 15,4; 18,4, chiar la 21,4Å, pentru 1,2,3, respectiv 4 straturi de molecule de H_2O introduse. Cationii alcalini dintre foițele de mică pot fi astfel ușor înlocuiți de alți cationi aflați într-o so-

luție cu care mineralul ar veni în contact (proces numit „schimb de baze"). Formula generală a montmorillonitului este:

$$(Al_{2-x}Mg_x)(OH)_2[Si_4O_{10}](Ca, Na)_2 \cdot nH_2O, \quad \text{în care } x < 1.$$

Nontronitul (sau ferimontmorillonitul) se caracterizează prin conținut ridicat de Fe ce înlocuiește Al octaedric, iar saponitul, prin substituirea completă a Al octaedric prin Mg.

Grupa caolinitului. Un alt tip structural al filosilicaților este realizat în rețeaua caolinitului, care se deosebește de modelul micelor, fiind formată din pachete polare cu straturile de tetraedri așezați într-un singur fel, arătîndu-și totdeauna fețele contrare: *AB..AB*... Pachetele elementare nu mai sînt legate prin cationi, ca la celelalte minerale argiloase, ci prin forțe electrostatice.

O foiță de caolinit este formată dintr-un strat de tetraedri cu ioni de OH între vîrfurile tetraedrilor, după care urmează un strat cu cationi mici de aluminiu, peste care se așterne un strat complet de ioni de OH (fig. 514,*e*). Formula caolinitului este deci: $Al_2(OH)_4\ [Si_2O_5]$.

Exemple de minerale din grupa caolinitului: caolinit, dickit, nacrit, halloysit.

Formulele chimice redate pentru diferitele minerale argiloase au un caracter convențional, deoarece compoziția chimică a oricărui mineral argilos variază între limite destul de largi. Ceea ce este comun tuturor mineralelor argiloase este proprietatea de schimb de cationi și de a reține apă de adsorbție. Aceste proprietăți sînt dezvoltate în măsură maximă la grupa montmorillonitului, iar în măsură minimă, la grupa caolinitului.

Simetria și clivajul filosilicaților se explică foarte simplu pe baza structurii. Într-adevăr, deși simetria straturilor de tetraedri de SiO_4 este hexagonală, totuși simetria întregului edificiu reticular al micelor este monoclinică, din cauză că straturile succesive nu se suprapun exact, fiind puțin deplasate unele față de altele (fig. 515).

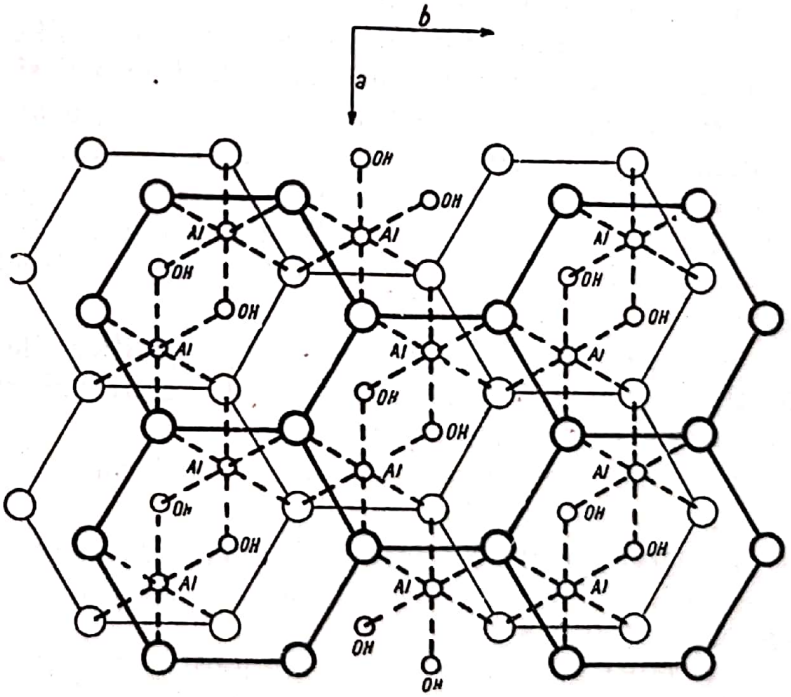


Fig. 515. Explicarea structurii monoclinice a pachetului de mică.

În ceea ce privește clivajul perfect după bază al mineralelor lamelare, el se datorește faptului că legăturile dintre pachetele structurale, între planele *B*,

sînt mult mai slabe decît acelea din interiorul pachetelor, între planele *A* (v. şi fig. 512 şi 513).

Într-adevăr, pe cînd planele *A* sînt puternic legate prin cationi mici în coordonare octaedrică, spaţiul dintre planele *B* este uneori liber, ca la talc, sau este ocupat de straturi de hidraţi de magneziu şi aluminiu, ca la clorite, sau cu molecule de apă, ca la montmorillonite. În aceste cazuri clivajul este foarte lesnicios şi lamelele sînt foarte plastice (uşor de îndoit). La mice spaţiul dintre planele *B* este ocupat de cationi de potasiu, foiţele sînt clivabile, dar nu pot aluneca libere, sînt deci foarte elastice. La micele casante (margarit etc.), cationii mari sînt de Ca^{2+} şi legăturile dintre pachete devin mai puternice; afară de aceasta, prezenţa aluminiului în proporţii egale cu siliciul în tetraedri slăbeşte legăturile în interior, iar ca o consecinţă, aceste minerale sînt casante şi nu clivează bine.

Mineralele caolinice clivează perfect, feţele polare fiind încărcate cu ioni de acelaşi fel.

Tectosilicaţi

Structura mineralelor din această clasă de silicaţi se caracterizează prin legarea tetraedrilor de SiO_4 în toate direcţiile în spaţiu, constituind astfei o reţea tridimensională poroasă şi uşoară.

Această clasă corespunde grupei naturale de silicaţi uşori. Asemenea structuri se întîlnesc la cuarţ, feldspaţi, feldspatoizi şi zeoliţi.

Grupa cuarţului. Dacă toţi ionii de oxigen ai tetraedrilor de SiO_4 sînt comuni cu alţi tetraedri, nu mai rămîne nici o valenţă de oxigen liberă, fiecare ion de O este comun la doi ioni de Si, iar fiecare ion de Si este legat cu alţi ioni de Si prin intermediul celor patru ioni de O ai tetraedrului. Formula structurală devine: $SiO_{4}.{}_{1/2} = [SiO_2]$. Această structură nu mai permite clivajul.

În această grupă de minerale intră modificaţiile polimorfe ale bioxidului de siliciu, cuarţul (fig. 516), tridimitul (fig. 517) şi cristobalitul (v. fig. 490, *b*) cu formele α şi β corespunzătoare.

Cele două forme ale cuarţului se mai caracterizează şi printr-o aşezare elicoidală a tetraedrilor de SiO_4.

Structura prezintă goluri relativ mari, fiind poroasă, de aceea şi densitatea este mică. Exemplu: cuarţul 2,65, tridimitul 2,27, cristobalitul 2,35. În schimb duritatea este mare.

Structuri asemănătoare au feldspaţii, feldspatoizii şi zeoliţii.

Grupa feldspaţilor şi feldspatoizilor. În structura acestor minerale o parte din ionii de siliciu sînt înlocuiţi prin ioni de aluminiu; apar astfel în structură tetraedri de SiO_4 şi de AlO_4 îmbinaţi în inele de cîte patru tetraedri. În tetraedrii de AlO_4 se eliberează valenţe care se compensează prin ioni

de metale alcaline (K^+,Na^+) și alcalino-teroase (Ca^{2+}, Ba^{2+}), cationi mari care încap foarte bine în golurile structurii. Cationii de Mg^{2+} și Fe^{2+} nu apar la feldspați, fiind prea mici pentru golurile rețelei.

Așa, de exemplu, la feldspatul potasic $K[AlSi_3O_8]$ și la cel sodic $Na[AlSi_3O_8]$ un sfert din ionii de siliciu sînt înlocuiți prin aluminiu (proporția

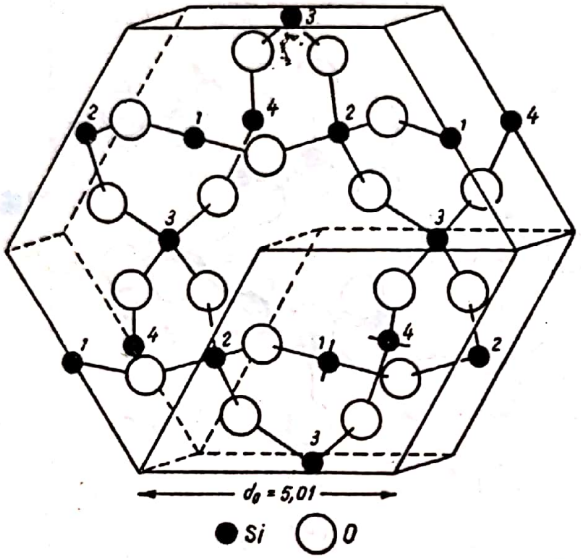


Fig. 516. Structura modificației α de temperatură înaltă a cuarțului. (Se observă așezarea elicoidală levogiră 1-2-3-4 a ionilor de siliciu.)

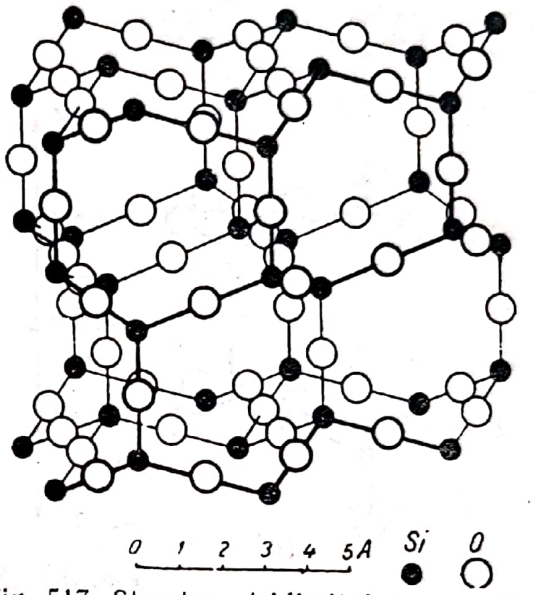


Fig. 517. Structura tridimitului α, modificația de temperatură înaltă.

Al : Si = 1 : 3), în schimb apar ionii alcalini de potasiu, respectiv de sodiu. La fel, la leucit $K[AlSi_2O_6]$, unde proporția Al : Si este 1 : 2. La fiecare tetraedru de AlO_4 apare o valență liberă prin care se fixează cîte un cation de Na^+ sau de K^+.

Dacă proporția Al : Si este 1 : 1, atunci compensarea valențelor libere poate fi făcută printr-un ion metalic bivalent sau doi cationi monovalenți, cum este cazul la nefelin $Na[AlSiO_4]$, la anortit $Ca[AlSiO_4]_2$ sau la celsian $Ba[AlSiO_4]_2$. La anortit și la celsian, la fiecare pereche de tetraedri AlO_4 corespunde cîte un cation bivalent, Ca^{2+}, Ba^{2+}.

După formulele feldspaților și feldspatoizilor menționate aici, s-ar părea că aceste minerale ar fi compuși ai unor acizi silicici cu radicali diferiți. Ținînd însă seama de poziția ionilor de aluminiu în structură (în coordonarea tetraedrică), înțelegem că aceste minerale aparțin toate aceluiași tip structural $\infty[SiO_2]$. Astfel, în formula ortozei și a albitului raportul (Al + Si) : O = = 4 : 8 = 1 : 2 este acela al cuarțului, ca de altfel și la leucit, unde (Al + + Si) : O = 3 : 6 = 1 : 2, precum și la nefelin, anortit și celsian cu (Al + Si) : : O = 2 : 4, respectiv 4 : 8 = 1 : 2. Pentru a evita confuzia este deci necesar să se dea formulei o expresie corectă, structurală.

În structura feldspaților, inelele de tetraedri se leagă prin perechi de vîrfuri îndreptate alternativ în direcții opuse, formînd astfel catene în formă de benzi ondulate așezate în direcția muchiei *a* și separate de plane de cationi de metale alcaline și alcalino-pămîntoase mai slab legați (fig. 518). Aceste plane corespund planelor de clivaj (010) și (001). De-a lungul lor pătrunde apa, care antrenează

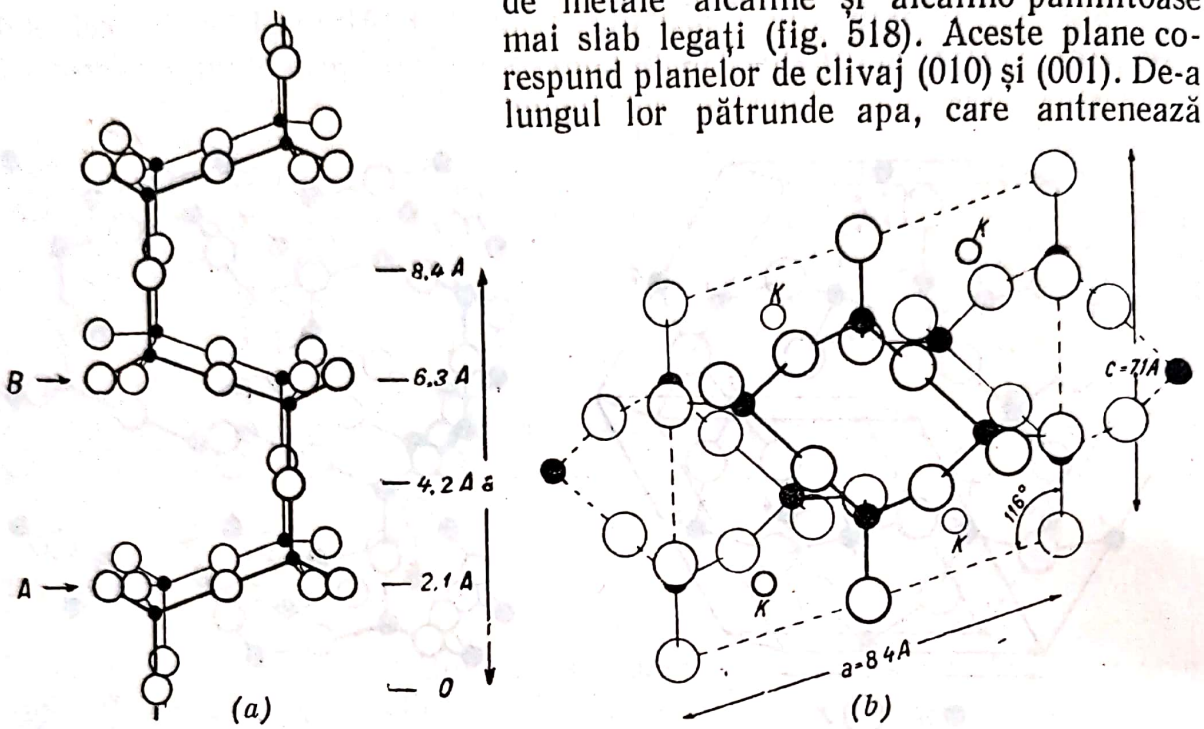


Fig. 518. Structura feldspaților:
a — modelul unei catene duble de tetraedri; *b* — structura ortozei proiectată pe planul (010).

cu ușurință ionii de sodiu și de calciu și pregătește alterarea feldspatului și formarea caolinului și argilelor.

Tot în această grupă structurală sînt cuprinse unele minerale cu anioni străini, ca, de exemplu: sodalitul $Na_4[AlSiO_4]_3Cl$, cancrinitul $CaNa_3[(AlSiO_4)]_3CO_3$, scapolitul $(Na,Ca)_4[(Si,Al)O_2)]_{12}(Cl,SO_4,CO_3,OH)$ și substanța sintetică numită ultramarin (scrobeală albastră) $Na_8[(S_2)(ALSiO_4)_6]$: prezența anionilor străini determină creșterea numărului cationilor în formulă (fig. 519).

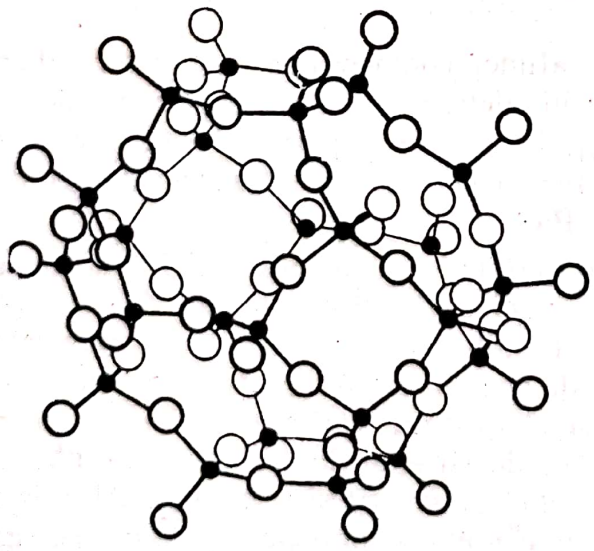


Fig. 519. Structura ultramarinului.

Grupa zeoliților. Aceste minerale au structuri și mai afînate decît feldspații. Tetraedrii de SiO_4 și de AlO_4 sînt legați în grupe de cîte cinci, în inele unite în lanțuri în zig-zag, ce dau naștere la canale largi în care încap diverși cationi mari sau molecule de apă foarte slab legate de valențele libere ale grupelor AlO_4 din pereții canalelor. În interiorul canalelor sînt prinse

complexe catenulare de $[Na \cdot H_2O] \infty$ cu valențe pozitive. O astfel de structură s-a determinat la natrolit (fig. 520).

Interesant este faptul că moleculele de apă sînt ușor cedate prin încălzire, fără ca prin aceasta structura să se distrugă. Apa poate fi reabsorbită

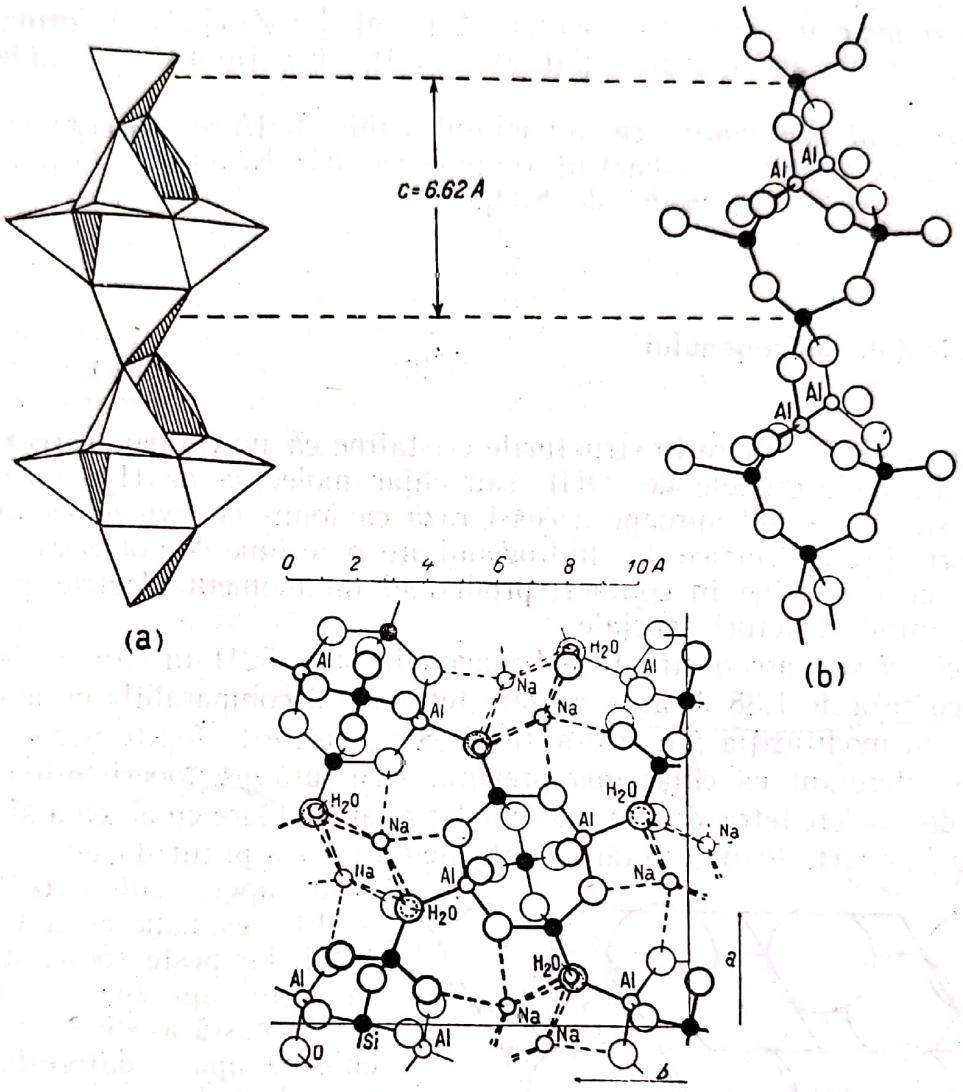


Fig. 520. Structura zeoliților fibroși:
a — modelul unei catene formate din inele de cinci tetraedri; *b* — structura inelelor formate din trei grupe de SiO_4 și două grupe de AlO_4; *c* — structura natrolitului proiectată pe planul (001), arătînd dispoziția catenelor inelare de tetraedri și a complexelor catenulare de $Na \cdot H_2O$.

cu ușurință sau poate fi înlocuită prin diverse substanțe ca: CO_2, alcool, Hg, J, NH_3. O proprietate foarte importantă a zeoliților, care are și o aplicație industrială, este posibilitatea de a schimba cationii mari slab legați în structură. Astfel sodiul poate fi înlocuit prin argint sau prin calciu. Această proprietate este folosită la decalcifierea apelor dure. Substanțe sintetice analoge zeoliților, numite *permutite*, pot absorbi ionii de calciu din apă, liberînd ioni

de sodiu. Tratînd apoi permutitul cu o soluţie de clorură de sodiu, schimbul are loc în sens invers şi permutitul regenerat poate fi iarăşi întrebuinţat.

Zeoliţii pot fi grupaţi în trei diviziuni:

zeoliţii fibroşi, ca de exemplu natrolitul $Na_2[Al_2Si_3O_{10}]\ 2H_2O$, cu inele de cinci tetraedri (trei de SiO_4 şi doi de AlO_4);

zeoliţii lamelari, cum este heulanditul $Ca[Al_2Si_7O_{18}]\ 6H_2O$ formaţi din reţele plane de tetraedri strîns legaţi, avînd între ele cationi şi apă cu legături slabe;

zeoliţii tridimensionali, ca analcimul cubic $Na[AlSi_2O_6]\ H_2O$ cu inele tetragonale de SiO_4 şi chabazitul romboedric $(Ca, Na_2)\ [Al_2Si_4O_{12}]\ 6H_2O$ cu inele hexagonale de tetraedri de SiO_4.

4. Combinaţiile hidrogenului

Cationul de H^+ apare în structurile cristaline ca un centru energetic fără dimensiuni, încît grupele de $(OH)^-$ sau chiar molecula de H_2O prezintă o simetrie sferică, avînd aproape aceeaşi rază ca ionul de oxigen izolat. Din cauza sarcinii sale electrice $+e$, hidrogenul are o acţiune de polarizare asupra anionilor cu care vine în contact, producînd un moment electric puternic şi determinînd structuri speciale.

Astfel, *gheaţa* are o structură hexagonală (fig. 521) în care moleculele de H_2O cu raza de 1,38 Å au o aşezare tetraedrică comparabilă cu a ionilor de siliciu în modificaţia β a tridimitului. Structura este foarte poroasă.

Este interesant că chiar *apa* prezintă structură pseudocristalină, cu o tendinţă de asociere tetraedrică a moleculelor asemănătoare cu aceea a atomilor de siliciu în cuarţ. Prin cercetări roentgenografice s-a putut dovedi că structura apei „subrăcite" (sub + 4°C) seamănă cu a tridimitului, iar peste 150°C structura este aproape compactă.

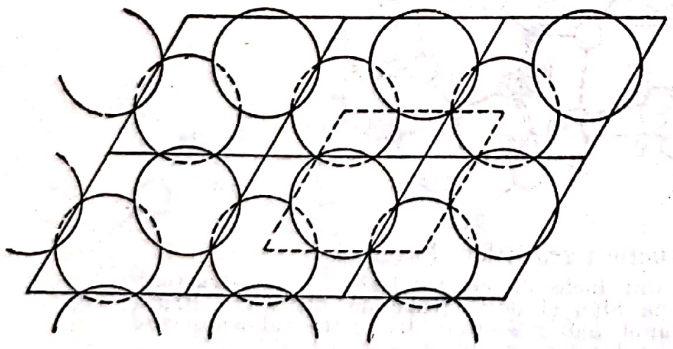


Fig. 521. Structura gheţii.

Această asociere de molecule de apă se datoreşte *legăturii de hidrogen*, care este o legătură dirijată în spaţiu, mai slabă decît covalenţa, dar mai puternică decît legătura van der Waals.

Cei doi atomi de hidrogen din molecula de apă sînt legaţi strîns de atomul de oxigen, făcînd un unghi de 105° între legături. Sarcina pozitivă a atomului de hidrogen fiind concentrată într-un volum foarte mic, exercită o atracţie asupra electronilor neparticipanţi ai atomului de oxigen. În modul acesta se formează legături între atomul de hidrogen al unei molecule de apă şi atomul de oxigen al moleculei vecine.

Scanned with OKEN Scanner

Distanța între hidrogen și oxigen în aceeași moleculă este 0,99 Å, iar distanța H-O între două molecule, 1,77 Å, între atomii de oxigen fiind 2,76 Å.

Transformarea gheței în apă coincide cu trecerea structurii de la aceea de tip tridimitic, mai ușoară, la aceea de tip cuarț, mai densă, trecerea fiind completă la +4°C, cînd și densitatea apei este maximă.

În rețeaua anumitor cristale intră ca parte integrantă așa-zisa *apă de cristalizare* (sau de constituție), care nu poate fi îndepărtată fără ca rețeaua să nu se distrugă, sau să se schimbe.

Acesta este cazul cristalelor formate din cationi mici puternic polarizanți și anioni mari ușor polarizabili. În astfel de cristale moleculele de apă formează un înveliș neutru în jurul cationilor mici, iar funcția lor este aceea de a răspîndi sarcina electrică a cationului pe un volum mai mare și de a o transmite la un număr mai mare de anioni, permițînd astfel o coordonare cu simetrie mai înaltă. Așa, de exemplu: ionul de Al^{3+}, prin intermediul moleculelor de apă, dă naștere la complexul anionic $Al(H_2O)_6^{3-}$ cu raza 3,3 Å, cu coordonare octaedrică a moleculelor de apă, capabil să formeze structuri stabile cu simetrie înaltă, cum apar, de exemplu, la alaunul de potasiu în jurul cationului de aluminiu: $K^+Al^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, simetrie cubică.

În lipsa moleculelor de apă, disproporția dintre razele cationului și ale anionilor ar conduce la structuri stratificate sau chiar homeopolare.

Tendința de structuri cu simetrie înaltă a complexelor cu apă de cristalizare este însă împiedicată de tendința pe care o au moleculele de apă de a se asocia în grupe tetraedrice cu sectoarele de sarcini de semn contrar așezate opus. Din antagonismul acestor tendințe de orînduire rezultă structuri cu simetrii înalte deformate, avînd însă simetrii joase monoclinice și triclinice sau simetrii meriedrice ale sistemelor cu simetrie mai înaltă, cum este cazul la sulfații heptahidratați de Fe, de Cu, de Ni (morenosit), sau de Mg (epsomit) etc. cu simetrie rombică bisfenoidală. În rețeaua morenozitului, cationul de nichel este înconjurat de șase molecule de apă, a șaptea moleculă are o poziție izolată între ionii de oxigen ai grupei SO_4 și alte molecule de apă (fig. 522). Prin încălzire, apa poate fi cedată treptat, schimbîndu-se concomitent și structura cristalului.

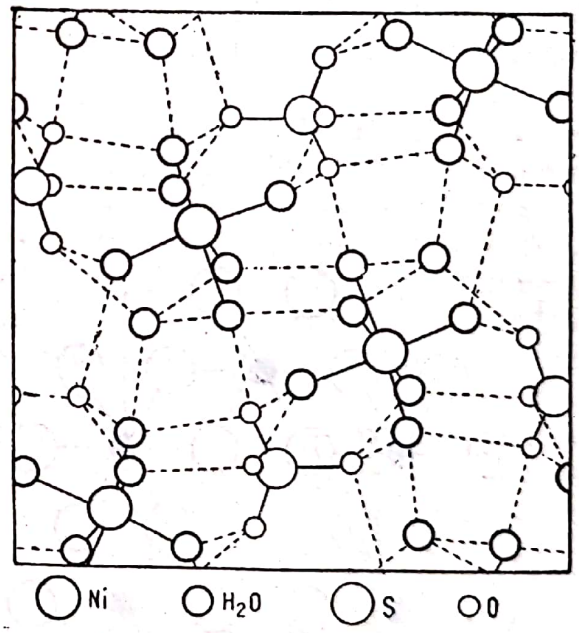


Fig. 522. Structura morenozitului $NiSO_4 \cdot 7H_2O$.

Astfel de compuși, numiți *cristalohidrați*, pot fi considerați de fapt ca structuri anizodesmice hidratate, cum sînt mineralele:

grupa vitriolilor: calcantitul $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, triclinic; hexahidritul $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ și melanteritul $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, monoclinici; epsomitul $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, goslaritul $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ și morenozitul $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, rombici;

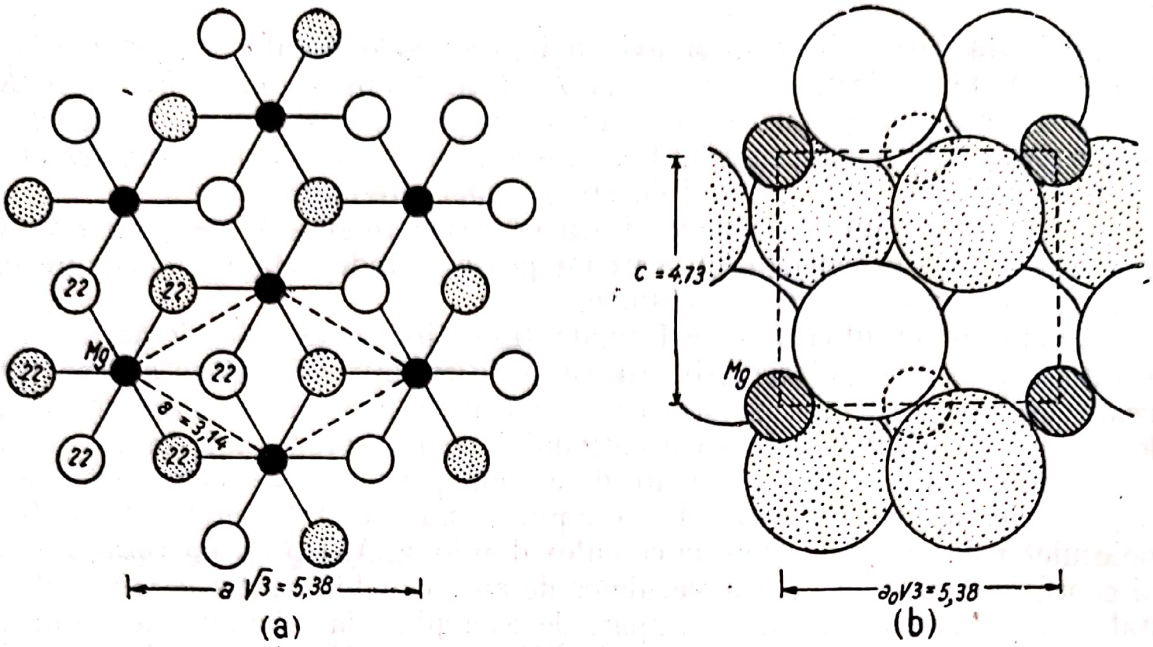


Fig. 523. Structura brucitului $Mg(OH)_2$:

a — proiecție pe (0001) a două straturi de OH și a unui strat intermediar de Mg, formînd un pachet al structurii; *b* — vedere laterală a structurii, arătînd așezarea compactă a straturilor.

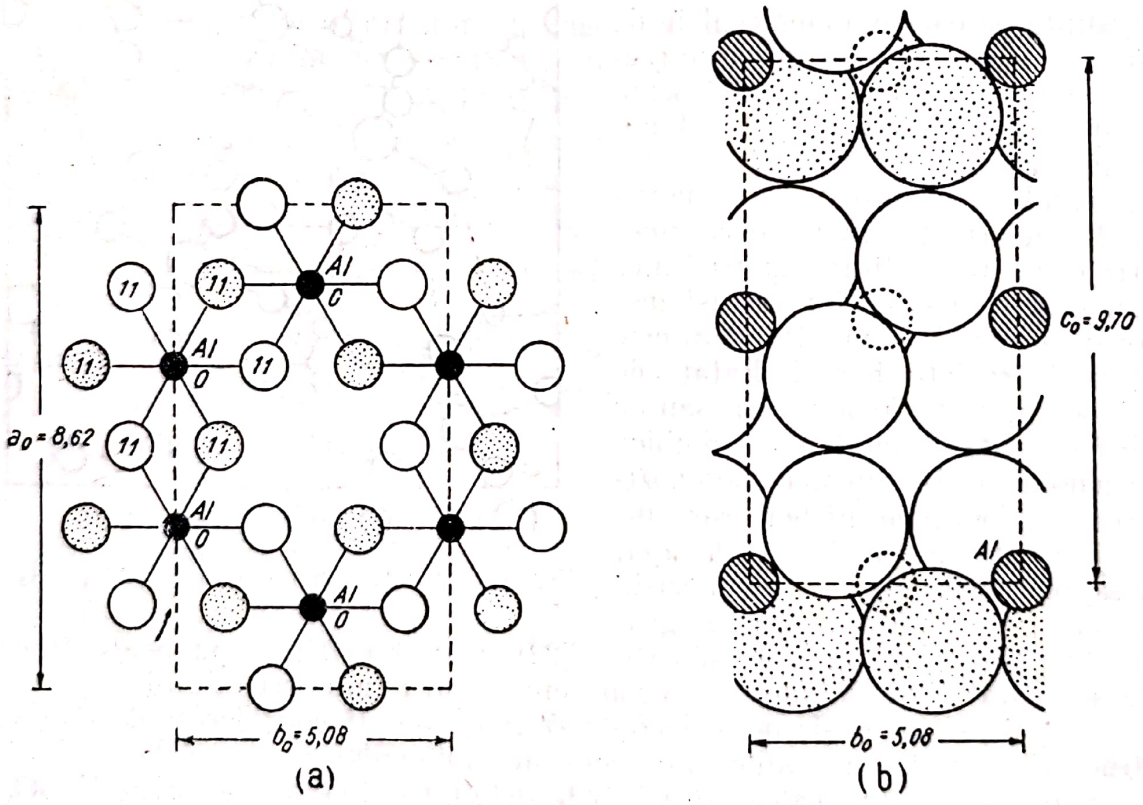


Fig. 524. Structura hidrargilitului γ — $Al(OH)_3$:

a — proiecția pe (001); *b* — vedere laterală în direcția axei *X* a structurii, arătînd legăturile van der Waals între pachete.

grupa alaunilor: alaunul de sodiu $NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, alaunul de potasiu $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ și alaunul de amoniu $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, cubici;

grupa mirabilitului: mirabilitul $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ și syngenitul $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, monoclinici;

grupa sodei: thermonatrit $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, rombic, soda $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ și trona $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$, monoclinici.

Spre deosebire de apa de cristalizare, *apa zeolitică* este slab legată în canalele structurii reticulare, astfel că poate fi ușor îndepărtată prin încălzire, fără ca rețeaua să se strice și cu aceeași ușurință poate fi reabsorbită (v. p. 533).

O poziție intermediară se observă la gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, cu rețea stratificată, a cărui apă eliberată prin încălzire poate fi parțial reluată: procesul implică însă modificări importante în structură.

Ionul de *hidroxil* formează cu unele metale bivalente rețele stratificate de tipul iodurii de cadmiu, ca de exemplu brucitul $Mg(OH)_2$, la care un strat de magneziu este situat între două straturi de hidroxil. Ionii de hidroxil sînt coordonați octaedric în jurul fiecărui cation de magneziu. Așezarea grupelor de hidroxil este hexagonală compactă, fiecare venind în contact, pe de o parte, cu trei grupe de hidroxil din straturile limitrofe și, pe de altă parte, cu trei ioni de magneziu (fig. 523) din stratul cationic intermediar.

La hidroxidul de aluminiu $Al(OH)_3$ — hidrargilitul sau gibbsitul — structura este tot stratificată, cu deosebirea că în golurile dintre grupele hidroxil, învecinate cîte trei, două sînt ocupate de cationi de aluminiu și al treilea este liber, iar grupele de hidroxil din straturile învecinate a două pachete suprapuse în loc să alterneze sînt suprapuse direct. La acești compuși, distanța OH—OH perpendicular pe straturi este mai mică decît în celelalte rețele stratificate, iar legătura este mai puternică, grupele de hidroxil fiind legate tetraedric între ele, „legătura hidroxilică" (fig. 524).

Sassolinul $B(OH)_3$ (acidul boric) are o structură stratificată, fiecare strat fiind format din grupe planare de $B(OH)_3$, ca în figura 525, în care fiecare hidroxil este legat numai la un cation. Distanța între grupele de $B(OH)_3$ în același strat este 2,65 Å, iar distanța între două straturi este 3,18 Å.

La acizi distanța între O—H—O este și mai scurtă 2,55 Å, iar legătura este și mai strînsă. Această legătură, caracterizată prin numărul de coordonare 2 și prin valoarea 1/2 a legăturii între ionul de hidrogen și cei doi ioni de oxigen este o legătură de hidrogen.

Legături hidroxilice se întîlnesc și în lepidocrocit FeO(OH).

Urmărind natura grupei OH în funcție de puterea de polarizare a cationului, se observă că dacă puterea de polarizare a cationului este slabă, legătura cu OH este heteropolară, iar ionii de $(OH)^-$ nu acționează între ei și distanța între centrele lor este mare (elementele care formează baze). Pe măsură ce puterea de polarizare a cationului crește, crește și atracția între

grupele de OH, care sînt din ce în ce mai polarizate, iar distanţele între ele devin mai scurte, ajungînd la acizi cele mai scurte. Exemplu:

$Li(OH)$ .....3,61 Å, $Ca(OH)_2$.....3,36 Å, $Mg(OH)_2$.....3,22 Å

$Zn(OH)_2$.....2,83 Å, $Al(OH)_3$.....2,79 Å, $B(OH)_3$.....2,65 Å,

iar la acizi 2,55 Å.

Aluminiul ocupă un loc intermediar între elementele ce pot forma baze şi cele ce dau acizi, fiind amfoter.

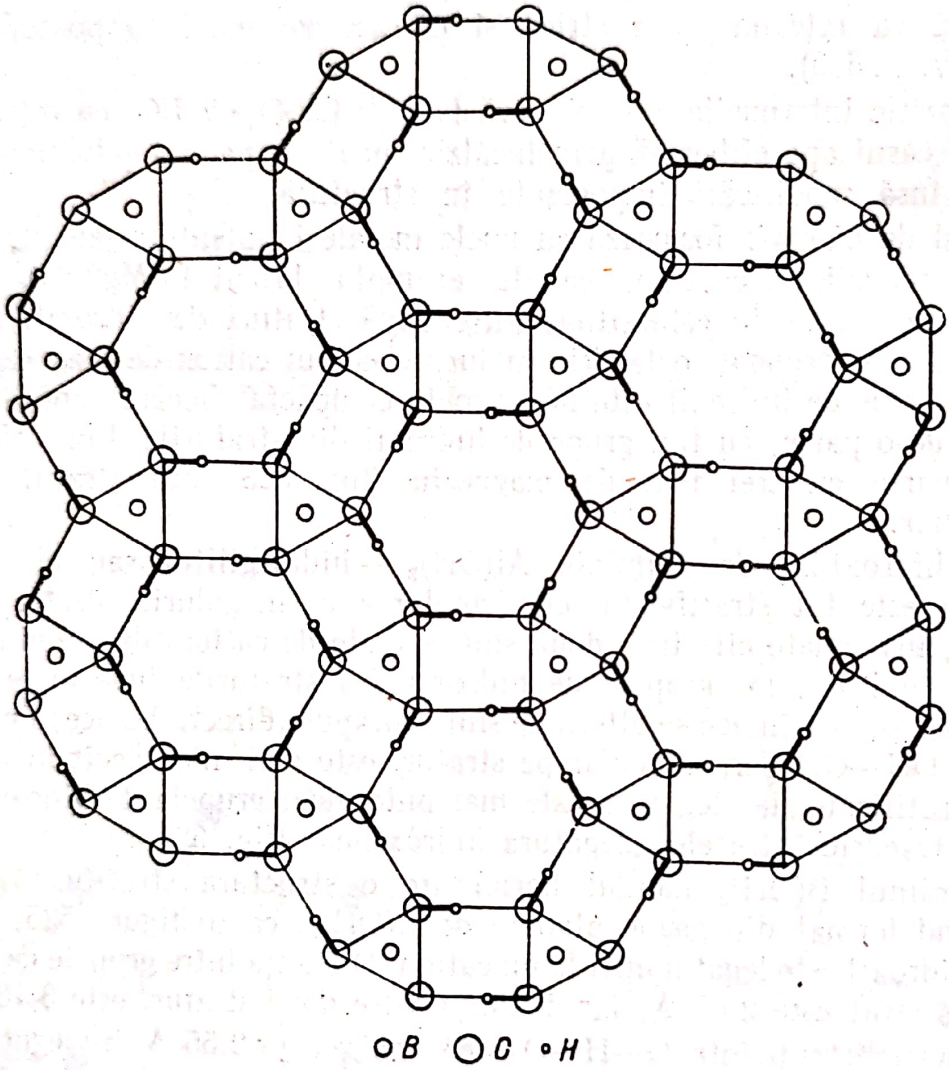


Fig. 525. Structura sassolinului $B(OH)_3$ (= acid boric).

D. Reţele moleculare

Reţelele moleculare sînt heterodesmice şi se caracterizează prin legături mai puternice, homeopolare, între atomii moleculei şi prin legături mai slabe, van der Waals, între molecule. Există însă şi reţele moleculare cu legături

metalice și ionice între molecule. Astfel de rețele nu sînt prea frecvente la cristalele combinațiilor anorganice.

Substanțele gazoase ce cristalizează la temperaturi joase prezintă rețele de coordonare moleculare aproape compacte, datorită formei sferice a moleculelor și a distribuției simetrice a legăturilor dintre molecule. Astfel, rețelele moleculare ale gazelor inerte, neon, argon, kripton, xenon, au ca paralelipiped elementar un cub cu fețele centrate.

Moleculele biatomice N_2, CO și moleculele combinațiilor hidrogenului cu un alt atom, ca de exemplu HCl, HBr, H_2S, PH_3, NH_3, CH_4, în care atomul de hidrogen nici nu contează ca spațiu, formează de asemenea structuri cubice cu fețele centrate. Cristalele de H_2 prezintă structura hexagonală compactă.

CO_2 și N_2O cristalizează în rețele cubice compacte cu simetrie meriedrică analogă piritei, moleculele liniare O—C—O și N—O—N fiind situate paralel cu axa ternară. Grupări moleculare analoge prezintă atomii de sulf din pirită (v. fig. 484).

Rețele cubice cu interiorul centrat, formate din grupări moleculare de formă tetraedrică, prezintă tetrahalogenurile de C, Si, Ti, Ge, Sn, ca de exemplu: CCl_4, CBr_4, CJ_4, SiJ_4, GeJ_4, SnJ_4 etc.

Carbonul, germaniul și staniul formează rețele de coordonare tetraedrice de tipul diamantului, care pot fi considerate ca o moleculă uriașă unică.

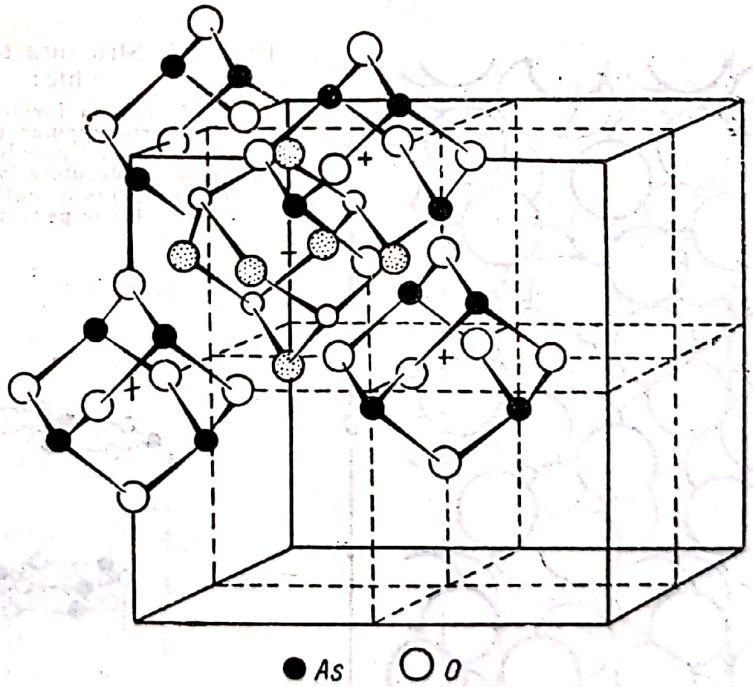


Fig. 526. Structura arsenolitului cu grupări moleculare As_4O_6.

Un exemplu interesant de grupare moleculară îl prezintă mineralele cubice senarmontit Sb_2O_3 și arsenolit As_2O_3 (fig. 526), a căror rețea este formată din molecule de Sb_4O_6 și As_4O_6 dispuse tetraedric ca atomii de carbon în diamant.

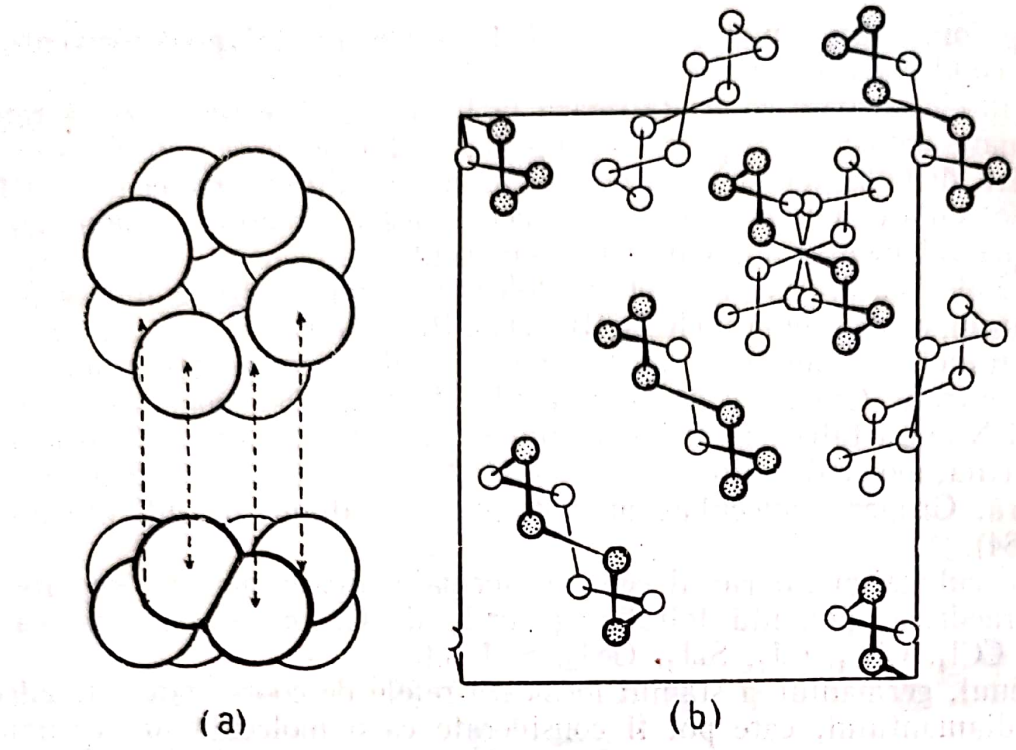
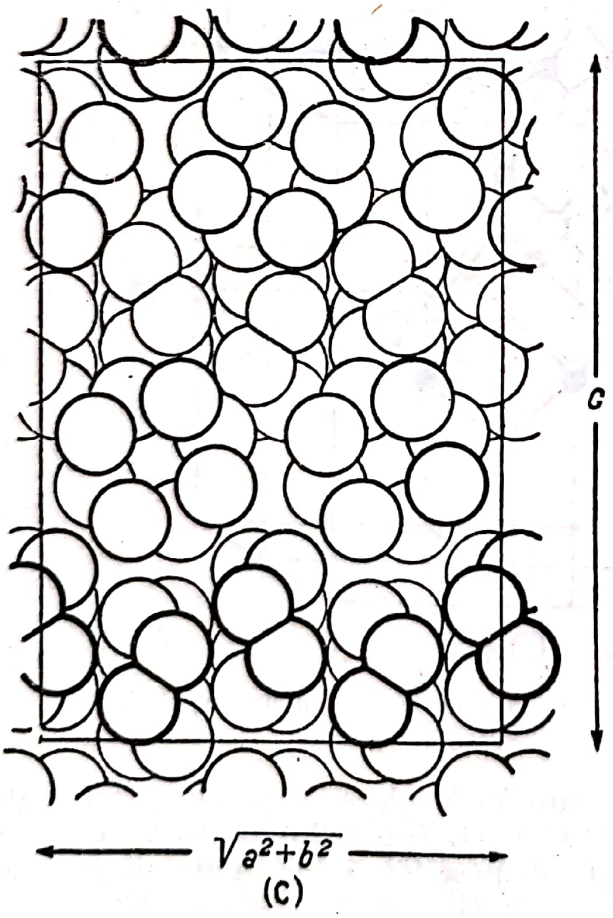


Fig. 527. Structura sulfului rombic:

a — molecula S_8 inelară văzută paralel și perpendicular pe axa inelului; *b* — paralelipipedul elementar cu inele moleculare S_8 proiectate pe planul (001) (schematizat); *c* — proiecție pe (110).



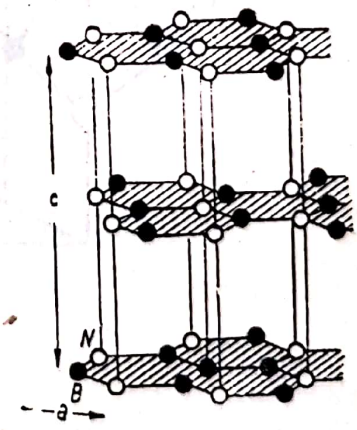
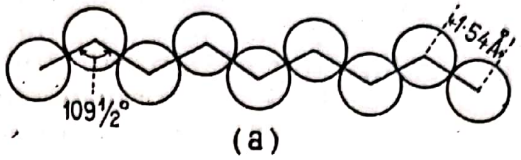
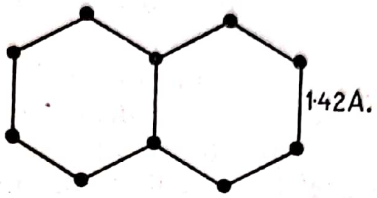


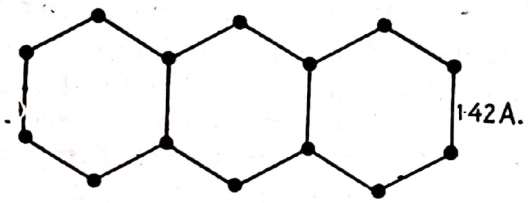
Fig. 528. Structura azoturii de bor BN.



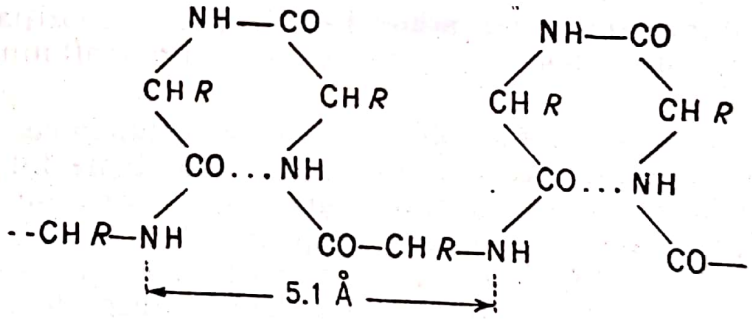
(a)



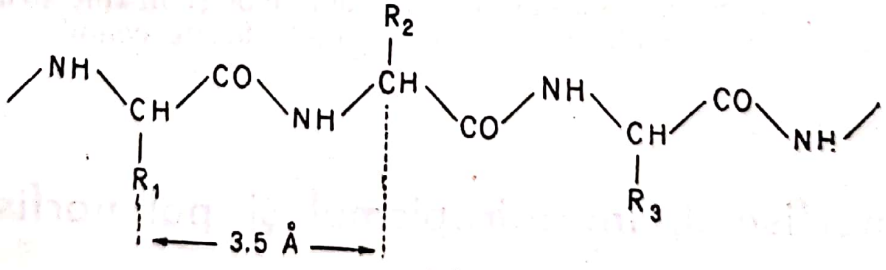
(b)



(c)



(d_1)



(d_2)

Fig. 529. Structuri de combinații organice:
a — catenă de parafină; *b* — naftalina $C_{10}H_8$; *c* — antracenul $C_{14}H_{10}$; d_1 — catenă ondulată de keratină (fibră de lînă naturală); d_2 — fir de lînă tratată într-un curent de vapori de apă. R_1, R_2 — catene laterale complicate, monovalente.

Structuri mai complicate se observă la sulful rombic, ale cărui molecule sînt formate din opt atomi legaţi în inele cu laturile frînte făcînd un unghi de 105° între două legături (fig. 527); paralelipipedul elementar de sulf cuprinde 16 asemenea molecule S_8. Prin ruperea inelelor şi legarea lor în continuare, iau naştere structuri catenulare la sulful amorf.

La seleniu şi telur atomii sînt legaţi în molecule catenulare infinite aşezate paralel cu axa Z, în care se observă o aşezare în spirală, fiecare atom fiind legat homeopolar de doi atomi vecini.

La arsen, stibiu şi bismut, atomii sînt grupaţi în molecule în formă de plăci infinite legate între ele mai slab decît atomii din interiorul lor (v. fig. 473).

Exemple de straturi moleculare infinite se cunosc la reţele ionice stratificate (v. p. 507), la grafit, la azotura de bor (fig. 528) etc.

Structuri moleculare tipice foarte variate se întîlnesc la *substanţele organice*, adică la combinaţiile carbonului. Graţie metodelor roentgenografice, au putut fi descifrate structurile organice cele mai complicate.

Cercetările cu radiaţii X au confirmat teoria atomului de carbon asimetric şi au arătat predominarea modelului structural al diamantului şi grafitului. Legăturile substanţelor alifatice amintesc pe acelea ale diamantului, fiind dirijate în spaţiu tetraedric, unghiul dintre direcţiile de legătură a atomilor de carbon fiind 109°28′, iar distanţele dintre atomii de carbon avînd aproape aceeaşi valoare ca la diamant, 1,54 Å (parafina, fig. 529, *a*).

La hidrocarburile aromatice structurile amintesc pe aceea a grafitului, cu distanţele dintre atomii de carbon 1,42 Å şi cu dispoziţia în inele hexagonale a atomilor de carbon, cu legături de rezonanţă (naftalina şi antracenul, fig. 529, *b*,*c*).

Rezultate interesante s-au obţinut în cristalochimia combinaţiilor organice macromoleculare, în special a substanţelor importante din punct de vedere biochimic şi tehnic. Astfel, s-a putut lămuri structura celulozei, constituită din benzi inelare împletite din catene complicate de grupe de celobioză; structura mătăsii, a lînii (fig. 529, d_1, d_2), a părului, a cornului, a muşchilor, formată din catene infinite de proteine fibrilare (polipeptide) ce cuprind grupe de CO şi de NH aşezate în zig-zag; structura cauciucului, din benzi infinite formate din catene împletite de izopren; structura macromoleculară, din molecule subţiri şi plate, ale hormonilor şi vitaminelor şi în fine structura proteinelor globulare, cu molecule sferice în reţele foarte complexe.

Izomorfismul, morfotropismul şi polimorfismul

Cunoscînd relaţiile ce există între compoziţia chimică şi tipul structural al unui cristal, se poate trece la studiul amănunţit al relaţiilor de înrudire pe care le prezintă diferitele specii cristaline între ele şi care pot fi înţelese tot pe baza cunoaşterii dimensiunilor relative şi a polarizării particulelor constitutive ale cristalelor.

Scanned with OKEN Scanner

Cercetînd numeroasele minerale cunoscute sau cristalele obținute în laborator și comparîndu-le unele cu altele, s-au observat, încă la începutul secolului trecut, unele raporturi foarte strînse între anumite substanțe cristalizate în ce privește compoziția chimică, structura, proprietățile fizice și morfologia lor.

Astfel, sînt de mult cunoscute de către mineralogi două fenomene cristalochimice foarte importante:

a) unele specii cristalizate cu compoziția chimică diferită sînt așa de asemănătoare din punctul de vedere al formei cristalografice, al proprietăților fizice și, în anumite limite, al proprietăților chimice, încît și structura lor trebuie să fie foarte asemănătoare (*izomorfism*);

b) pe de altă parte, există substanțe cristaline cu exact aceeași compoziție chimică, dar cu însușiri chimice, fizice și morfologice diferite, datorită unei structuri diferite (*polimorfism*).

De asemenea s-a observat că, dacă se fac în mod sistematic anumite substituiri chimice în seriile de compuși organici sau anorganici, se produce și o schimbare a formei și a structurii cristaline în strînsă legătură cu schimbarea compoziției chimice (*morfotropism*).

În urma dezvoltării cercetărilor cristalochimice roentgenografice, o lumină cu totul nouă a fost proiectată asupra acestor fenomene.

A. Izomorfismul

Noțiunea de izomorfism a fost introdusă de E.Mitscherlich (1819) și a izvorît din compararea cristalelor de fosfat acid de potasiu (PO_4KH_2) cu acelea de arseniat acid de potasiu (AsO_4KH_2), obținute în laborator, foarte asemănătoare din punctul de vedere al formei lor cristalografice. Din această comparație s-a tras concluzia că *un anumit grad de asemănare în formula chimică a două substanțe de compoziție diferită aduce cu sine și o mare asemănare în formele lor cristalografice.*

Acest fenomen s-a numit în mod general izomorfism. Mai tîrziu s-a observat că unele substanțe izomorfe pot forma cristale mixte omogene (izomorfism în sens mai restrîns).

Asemănarea formelor cristalografice este strîns legată de aproape identitatea unghiurilor corespunzătoare și a relațiilor axiale, precum și de analogia simetriei, a habitusului, a maclelor și a întregii morfologii geometrice; de asemenea, proprietățile fizice (clivajul, proprietățile optice) sînt și ele asemănătoare.

Exemplul cel mai cunoscut este acela al seriei carbonaților romboedrici, la care unghiul α al axelor cristalografice în sistemul de referință romboedric, precum și relația axială $a:c$ sînt foarte apropiate ca valoare:

	calcit $CaCO_3$	dolomit $CaMg(CO_3)_2$	magnezit $MgCO_3$
α..... ..	101°55′	102°53′	103°21 1/2′
$a:c$	1 : 0,8543	1 : 0,8322	1 : 0,8112

	rodocrozit	siderit	smithsonit
	$MnCO_3$	$FeCO_3$	$ZnCO_3$
α	102°50′	103°4 1/2′	103°28′
$a:c$	1 : 0,8183	1 : 0,814	1 : 0,8063

Alt exemplu: baritina, $BaSO_4$, $a:b:c = 0{,}6206:1:0{,}7618$; celestina $SrSO_4$, $a:b:c = 0{,}6086:1:0{,}7793$; ambele cristalizează în sistemul rombic cu același habitus și aceeași morfologie și sînt foarte greu de deosebit geometricește, unghiurile corespondente fiind foarte apropiate.

Numai substanțele izomorfe ce cristalizează în sistemul cubic au unghiurile corespondente identice (izogonie).

În ceea ce privește condiția de *asemănare a formulei chimice*, ea nu este întotdeauna așa de evidentă ca la calcit $CaCO_3$ și magnezit $MgCO_3$ sau la baritină $BaSO_4$ și celestină $SrSO_4$. Este de remarcat, pe de o parte, că analogia formulei chimice nu implică totdeauna și forme cristaline asemănătoare, cum este, de exemplu, cazul magnetitului Fe_3O_4 și al hausmannitului Mn_3O_4; primul este cubic, al doilea pătratic.

Există, în schimb, substanțe chimice de compoziție mai puțin asemănătoare, ba chiar cu totul diferită, și care totuși pot prezenta forme cristalografice foarte asemănătoare. Așa, de exemplu, azotatul de sodiu $NaNO_3$ și calcitul $CaCO_3$, cristalizează la fel, în romboedri.

Mineralele seriei proustit $(AsS_3)Ag_3$—pirargirit $(SbS_3)Ag_3$ și calcitul cristalizează în combinații de forme romboedrice foarte asemănătore, deși formulele lor diferă așa de mult; prezintă același clivaj și au relația axială apropiată.

Azotatul de potasiu KNO_3 prezintă forme cristalografice foarte asemănătoare cu acelea ale carbonatului de calciu rombic, aragonitul.

Crisoberilul seamănă cu diasporul, augitul cu boraxul, deși nu au nimic comun chimicește.

Pentru aceste fenomene de izomorfism, în sensul cel mai larg al cuvîntului, sînt mai potriviți termenii de *homeomorfism* (asemănare de formă) și de *izotipie* (identitate de plan de structură).

Din asemănarea formelor cristalografice și potrivirea formulei chimice s-a dedus că *substanțele izomorfe prezintă o structură asemănătoare*, rezultată dintr-o așezare identică a particulelor constitutive, corespondente.

Cercetările roentgenografice au confirmat acest fapt.

Prin izomorfism se înțelege proprietatea pe care o au substanțe diferite cu formula chimică asemănătoare de a se prezenta în structuri cristaline asemănătoare V.M. Goldschmidt).

În acest sens, asemănarea formulei chimice înseamnă asemănare în numărul total al atomilor din formulă și în numărul de particule pozitive și negative, care pot fi atomi sau radicali; iar prin asemănarea structurii reticulare se înțelege că paralelipipedele elementare corespunzătoare sînt analoge geometricește, particulele pozitive ca și cele negative ocupînd poziții echivalente în rețea.

Particulele constitutive ale substanțelor izomorfe trebuie să corespundă — în anumite limite — ca mărime relativă și ca stare de polarizare relativă.

În concepția, mai veche a lui Mitscherlich, izomorfismul se explica prin înrudirea chimică a unor elemente sau radicali de aceeași valență (izomorfis-

mul izovalent) care au o poziţie analogă în formulele chimice ale substanţelor izomorfe şi care se pot înlocui unele prin altele fără ca formele cristalografice ale acestor substanţe să sufere vreo schimbare esenţială.

Acest fenomen, numit *izomorfism de valenţă* sau *diadochie*, este foarte răspîndit.

Astfel se pot înlocui Mg^{2+}, Fe^{2+} şi Mn^{2+}, în carbonaţi şi în silicaţi, Al^{3+}, Fe^{3+} şi Cr^{3+}, în spineli, în granaţi etc.

În lumina noii concepţii cristalochimice, factorul principal care determină izomorfismul substanţelor cristalizate este mărimea relativă a particulelor constitutive şi polarizarea lor, indiferent de valenţă şi de înrudire chimică, indiferent chiar dacă particule atomice corespund cu alte particule simple sau cu radicali.

Există diverse grade de izomorfism, după cum substanţele considerate pot sau nu să cristalizeze împreună, formînd cristale mixte sau numai cristale omogene cu forme asemănătoare.

1. Izotipie, homeomorfism

Dacă particulele constitutive corespondente a două substanţe izomorfe nu au dimensiuni egale şi numai raportul razelor cationilor şi anionilor este asemănător, polarizarea fiind analogă, atunci apar structuri *izotipe*, iar dacă formele cristalografice sînt analoge, cristalele sînt *homeomorfe*. Fenomenul poate fi considerat ca un izomorfism general, în sensul cel mai larg.

a) Toate substanţele care aparţin aceluiaşi tip structural avînd raportul razelor cationilor şi anionilor asemănător sînt *izotipe*, ele nu sînt propriu-zis izomorfe.

Aşa, de exemplu: sarea gemă este izotipă cu toată seria de compuşi care au aceeaşi structură — de tip NaCl — chiar dacă sînt chimiceşte diferiţi, ca galena PbS*, periclazul MgO, CaO, CaS, MnO, MnS, FeO etc. Tot astfel olivina $(Mg, Fe)_2 SiO_4$ este izotipă cu crisoberilul $BeAl_2O_4$; baritina BaS_4 cu permanganatul de potasiu $KMnO_4$; cuarţul SiO_2 cu BeF_2; calcitul cu salpetrul de sodiu $NaNO_3$; monazitul $CePO_4$ cu crocoitul $PbCrO_4$; xenotimul YPO_4 cu zirconul $ZrSiO_4$, berlinitul $AlPO_4$ cu cuarţul SiO_2 etc.

Din aceste exemple rezultă că atomii corespunzători din două corpuri izotipe nu trebuie să aibă aceeaşi valenţă; este suficient dacă raportul razelor este asemănător. Astfel Al^{3+} şi Mg^{2+}, respectiv Be^{2+} şi Si^{4+} pot ocupa aceleaşi poziţii în reţea, deşi valenţele lor sînt diferite, de unde rezultă că e de preferat să se scrie formula crisoberilului în mod analog ca la olivină, adică Al_2BeO_4; la fel Ca^{2+} şi Na^{+} în calcit şi în azotatul de sodiu.

S-a mai observat că în structuri izotipe nu este necesar ca numărul atomilor corespunzători să fie egal. Aşa, de exemplu, wolframatul de ceriu $Ce_2(WO_4)_3$ şi wolframatul de calciu $CaWO_4$ sînt izotipi prin reţeaua identică de ioni de oxigen; în prima combinaţie însă a treia parte din poziţiile cationilor rămîne neocupată (locuri goale în reţea).

* În acest caz diferă şi caracterul legăturii între particule.

Scanned with OKEN Scanner

În alte cazuri, locurile echivalente din rețea sînt ocupate de particule simple, într-o structură, și de radicali, în alta, ca, de exemplu: $LiJ \cdot 3H_2O$ izotip cu $LiClO_4 \cdot 3H_2O$, grupa ClO_4 fiind de aceeași mărime cu ionul de iod.

b) Un grad de izomorfism mai înaintat permite uneori înlocuirea cel puțin parțială a particulelor constitutive corespunzătoare fără ca rețeaua, respectiv forma externă să sufere vreo modificare mai importantă; substanțele sînt *homeomorfe*.

Așa, de exemplu, în seria izomorfă a carbonaților romboedrici, cationii de Mg^{2+}, Fe^{2+} și Mn^{2+} de aceeași valență se pot înlocui chiar în aceeași rețea, dînd cristale parțial mixte. Raportul razelor cationilor și anionilor (metal-oxigen) fiind mai mic ca 0,73, coordonarea este de 1 : 6, iar tipul structural este acela al calcitului.

Dimensiunile cationilor sînt foarte apropiate:

	magnezit	siderit	rodocrozit	calcit
ρ, în Å	Mg^{2+} 0,8	Fe^{2+} 0,8	Mn^{2+} 0,9	Ca^{2+} 1,0

Cristale mixte: ankerit $(Ca,Fe,Mg)CO_3$, breunerit $(Fe, Mg)CO_3$.

În seria carbonaților rombici, dimensiunile cationilor fiind mai mari, raportul $R_A : R_X$ este mai mare ca la calcit, ceea ce determină coordonarea 1 metal : 9 oxigen, ca în structura aragonitului. De notat prezența în această serie, din cauza dimensiunilor analoge, a plumbului, deși nu este înrudit chimicește cu calciul, stronțiul și bariul.

Dimensiunile cationilor sînt:

	aragonit	cerusit	stronțianit	witherit
ρ, în Å	Ca^{2+} 1,0	Pb^{2+} 1,3	Sr^{2+} 1,3	Ba^{2+} 1,4

Nu se formează cristale mixte.

Seria sulfaților anhidri: celestină $SrSO_4$, baritină $BaSO_4$, anglezit $PbSO_4$. Toate cristalizează în forme rombice. Baritima și celestina pot forma cristale mixte.

Seria alaunilor: sulfați aluminoși dubli cu 12 molecule de apă, $RAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, în care $R = K^+_2$, Na^+_2, $(NH_4)^+_2$, cristalizează în octaedri; minerale și substanțe sintetice care formează săruri duble.

Seria corindon (Al_2O_3) — hematit (Fe_2O_3) — ilmenit $(FeTiO_3)$ cristalizează în forme romboedrice asemănătoare. În ilmenit fierul poate fi înlocuit cu magneziu și mangan, formîndu-se amestecuri izomorfe.

Seria rutil (TiO_2) — casiterit (SnO_2) — zircon $(ZrO_2 \cdot SiO_2)$ cristalizează în forme tetragonale asemănătoare, fără cristale mixte.

În seriile halogenurilor alcaline sînt numeroase exemple de homeomorfism. Combinațiile metalelor alcaline cu halogenii sînt foarte asemănătoare, ele cristalizează în cubi și octaedri și prezintă același clivaj perfect după fața de cub. Simetria este la unele holoedrică (sarea gemă), la unele însă se observă o simetrie mai scăzută enantiomorfă (silvina).

Unele săruri haloide sînt miscibile în diverse proporții. În general însă ele cristalizează separat dintr-o soluție apoasă, în care sînt amestecate. Așa, de

exemplu: dintr-o soluție amestecată de clorură de sodiu și clorură de potasiu se obțin separat cristale curate de NaCl și cristale de KCl. În schimb se cunosc și exemple de săruri ce se pot amesteca în orice proporție, ca, de exemplu: KCl cu RbCl și CsCl.

c) Gradul de izomorfism la unele substanțe poate varia cu temperatura și cu presiunea, care au o influență asupra mărimii razei ionice și asupra polarizării. Temperatura, în special, influențează polarizarea particulelor.

În general, cu ridicarea temperaturii crește gradul de izomorfism. Astfel, cristalele de NaCl și KCl, care nu sînt miscibile la temperatura obișnuită, aproape de temperatura lor de topire devin miscibile în orice proporție.

Tot astfel, în feldspații alcalini, sodiul și potasiul, se pot înlocui într-o anumită măsură, încît ortoza (feldspatul potasic, monoclinic) și albitul (feldspatul sodic, triclinic) pot forma cristale mixte în proporții nelimitate la temperaturi înalte, iar la temperaturile joase ele se dezamestecă, separîndu-se șuvițe și granule de feldpsat albitic în feldspatul potasic (perthit), sau invers (antiperthit).

Exemple de miscibilitate restrînsă în proporții limitate sînt numeroase la minerale.

2. Substituții izomorfe

Izomorfism, în sensul cel mai restrîns, se întîlnește la acele substanțe în care particulele constitutive corespondente sînt aproape egale și ca mărime absolută nu numai ca mărime relativă și polarizare, ceea ce permite înlocuirea (substituirea) lor reciprocă în același cristal, fără ca edificiul cristalin să se schimbe.

Astfel de substanțe pot cristaliza împreună în același edificiu cristalin, dînd naștere la *cristale mixte izomorfe* sau, cum se mai numesc, „soluții solide".

Simetria acestor substanțe este identică, ele făcînd parte din aceeași clasă de simetrie, ba chiar din aceeași grupă spațială.

Așa, de exemplu, dacă se dizolvă împreună două substanțe prin excelență izomorfe, sulfatul feros și sulfatul de zinc (razele cationilor Fe^{2+} și Zn^{2+} sînt egale, 0,83 Å) și le lăsăm să cristalizeze din soluția lor, cele două substanțe nu vor cristaliza separat, ci vor forma un singur cristal omogen care conține ambele componente nu într-un raport simplu, ci în proporții variate, după raportul în care au fost amestecate în soluție. Cristalul format este un cristal mixt izomorf, iar fenomenul cristalizării împreună în orice proporție se numește *sincristalizare*.

Astfel de substanțe izomorfe pot crește una în soluția celeilalte. Este cunoscut exemplul clasic al alaunilor.

Dacă se introduce un cristal de alaun de crom, ciuntit la vîrf, într-o soluție de alaun de potasiu, cristalul se vindecă, iar dacă luăm cristalul astfel vindecat și-l introducem într-o soluție de alaun de fier, el va crește mai departe. Se pot obține în felul acesta cristale tricolore.

Izomorfismul este mai complet și amestecul izomorf al substanțelor ce cristalizează împreună se poate face în orice proporție și la temperaturi mai joase, dacă volumele moleculare ale acestor substanțe sînt foarte apropiate,

Scanned with OKEN Scanner

respectiv dacă razele particulelor constitutive ce se înlocuiesc în rețea nu diferă cu mai mult de 15% din raza atomului sau ionului mai mic.

Rezultă că două corpuri pot forma cristale mixte chiar dacă elementele ce se corespund în rețea nu sînt de aceeași valență sau au chiar o structură diferită, condiția esențială fiind marea asemănare a razelor particulelor ce se înlocuiesc (cu toleranța de 15% din raza particulei mai mici) și identitatea tipului structural. Substituirile izomorfe se pot face atît între particule elementare cît și între particule complexe (radicali) sau particule elementare și radicali sau grupe de particule între ele.

Elementele ce se pot înlocui astfel se numesc: *vicariante* sau *diadoche*.

Astfel se pot înlocui izomorf în orice proporție elementele ce au o poziție învecinată în sistemul periodic *(izomorfism izovalent)*, ca de exemplu:

Cl, Br, J, pe cînd F nu;

K, Rb, Cs, în schimb Na și Li au o poziție izolată; Cu, Ag;
Ca, Sr, Ba, Pb se pot înlocui în proporții limitate;
Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Co, Ni, Zn formează compuși mai mult sau mai puțin izomorfi;
As, Sb, Bi;
Al, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Cr, V, Ti;
metalele platinice;
Mo, W, Cr etc.

De asemenea se pot înlocui elemente de valență diferită *(izomorfismul heterovalent)* care au o poziție diagonală în sistemul lui Mendeleev după *regula lui Fersman* (valabilă pentru partea din stînga a sistemului periodic):

$Li^{1+}(0,70)$ — $Mg^{2+}(0,78)$ — $Sc^{3+}(0,83)$ — $Zr^{4+}(0,87)$
$Na^{1+}(0,98)$ — $Ca^{2+}(1,06)$ — $Y^{3+}(1,06)$
K^{1+} (1,33) — $Sr^{2+}(1,27)$
$Rb^{1+}(1,49)$ — $Ba^{2+}(1,43)$
$Al^{3+}(0,57)$ — $Ti^{4+}(0,64)$ — $Nb^{5+}(0,69)$

Se pot înlocui elemente cu radicali, dacă sînt cam de aceeași mărime:

NH_4^+ cu Cs^+, Rb^+ sau K^+

Înlocuirile de ioni de valențe diferite pot fi făcute cu condiția ca totalul valențelor pozitive, de o parte, și negative, de alta, să fie egal; pentru aceasta, înlocuirile se fac cuplate, prin perechi de ioni cu aceeași sumă a valențelor.

Astfel în seriile izomorfe ale silicaților se pot face schimbările următoare:

$Mg^{2+}Si^{4+} \rightleftarrows Al^{3+}Al^{3+}$ în seria gehlenit — akermanit
$Na^{1+}Si^{4+} \rightleftarrows Ca^{2+}Al^{3+}$ în plagioclazi, amfiboli și zeoliți
$Li^{1+}Fe^{3+} \rightleftarrows Mg^{2+}Mg^{2+}$ în amfiboli
$K^{1+}Si^{4+} \rightleftarrows Ba^{2+}Al^{3+}$ în zeoliți
$Na^{1+}Ca_2^{2+} \rightleftarrows Na_3^{1+}Ca^{2+}$ în zeoliți

Este important de reamintit că proprietățile fizice ale cristalelor mixte sînt o funcție a proprietăților componentelor curate și variază în mod continuu cu compoziția amestecului. Ele pot fi calculate din proprietățile componentelor

curate cu destulă precizie, în mod aditiv, proporţional cu raportul componentelor din amestec.

Un exemplu mineralogic în acest sens îl oferă seria izomorfă a feldspaţilor plagioclazi (albit $NaAlSi_3O_8$ — anortit $CaAl_2Si_2O_8$). În această serie, densitatea, proprietăţile optice, temperaturile de topire etc. variază în mod continuu, de la albit la anortit (v. fig. 327).

Foarte interesantă din punct de vedere practic este variaţia regulată a unghiului de extincţie pe feţele de clivaj şi pe secţiunile orientate optic la plagioclazi, care a fost reprezentată grafic în diagrame speciale; măsurîndu-se unghiul de extincţie, se poate determina compoziţia plagioclazului cu ajutorul acestor diagrame.

Substituţii neordonate şi substituţii ordonate

Înlocuirea particulelor constitutive elementare în cristalele mixte se poate face în mod neordonat sau în mod ordonat.

În cazul substituţiei *neordonate*, atomi chimiceşte diferiţi sînt răspîndiţi cu totul neregulat într-un acelaşi sistem periodic de puncte, fiind astfel geometriceşte echivalenţi. Omogenitatea structurii reticulare devine deci statistică. Structurile neordonate în unele cristale mixte se datoresc, în primul rînd, egalităţii sau aproape identităţii dimensiunilor particulelor ce se înlocuiesc. Astfel de cristale mixte neordonate se cunosc la sistemele intermetalice, ca, de exemplu, sistemul aur-argint şi sistemul aur-cupru, descrise la pagina 493 (v. fig. 474).

În caz că particulele constitutive au dimensiuni mai puţin asemănătoare sau dacă ele se găsesc într-un raport stoechiometric determinat, pot apărea structuri de cristale mixte *ordonate*, ca, de exemplu, în sistemul aur-cupru, la temperatură ordinară, fazele ordonate AuCu (tetragonală) şi $AuCu_3$ (cubică), descrise la pagina 493 (v. fig. 475).

Aceste ultime structuri se numesc *suprastructuri de substituţie*.

Este interesant că în astfel de structuri se observă adesea că una din particulele constitutive păstrează poziţii omogene în structură, constituind o reţea stabilă care dă caracterul şi simetria cristalului respectiv. Această reţea constituie *suprastructura*, iar particula respectivă este suportul ei (exemplu, aurul în faza $AuCu_3$). Celelalte particule constitutive sînt adesea răspîndite statistic în celelalte poziţii geometrice din interiorul suprastructurii (de exemplu, cuprul în faza $AuCu_3$). Sub influenţa variaţiilor condiţiilor exterioare şi după felul genezei, aceste particule din urmă, pot ocupa poziţii geometrice diferite, neechivalente, în reţea, schimbînd felul de coordonare faţă de particulele fixe. În trecerea de la o poziţie la alta ele pot ocupa, un timp, şi poziţii intermediare. Această stare de lucruri seamănă cu un sistem cu o fază dispersă, mobilă într-un cîmp de forţe cu structură reticulară.

Scanned with OKEN Scanner

Așa, de exemplu, $LiFeO_2$ are structura clorurii de sodiu. Litiul și fierul sînt răspîndite statistic în pozițiile cationilor (fig. 530).

Alt exemplu: Ag_2HgI_4 cristalizează la temperatura obișnuită într-o prismă pătratică pseudocubică, cu atomii de mercur în colțuri, atomii de argint în mijlocul fețelor de prismă și atomii de iod în interior așezați tetraedric (fig. 531, *a*). Încălzind la 50°C, structura devine cubică cu fețele centrate: iodul și-a păstrat locurile, iar mercurul și argintul își amestecă pozițiile, ocupînd statistic vîrfurile cubului și centrele fețelor (fig. 531, *b*). Este ca și cum rețeaua ionilor metalici s-ar topi, iar rețeaua iodului rămîne neschimbată, menținînd stabilitatea edificiului cristalin.

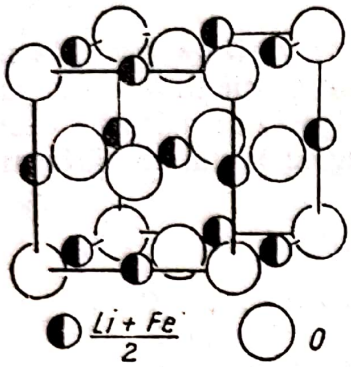


Fig. 530. Structura feritului de litiu $LiFeO_2$.

La fel se comportă AgJ, Ag_2S și Ag_2Se la temperatură înaltă: rețeaua de iod, de sulf și de seleniu păstrează modul cubic cu interiorul centrat, iar cationii de argint se răspîndesc statistic legați de anumite poziții geometrice.

Exemple de structuri de substituție ordonate-neordonate s-au stabilit și în seria feldspaților potasici, prin cercetări roentgenografice. După modul de distribuție a atomilor de siliciu și de aluminiu în pozițiile de coordonare tetraedrică, se pot distinge următoarele modificații:

sanidina, monoclinică, stabilă la temperaturi înalte, peste ~ 700°C, cu structură complet dezordonată;

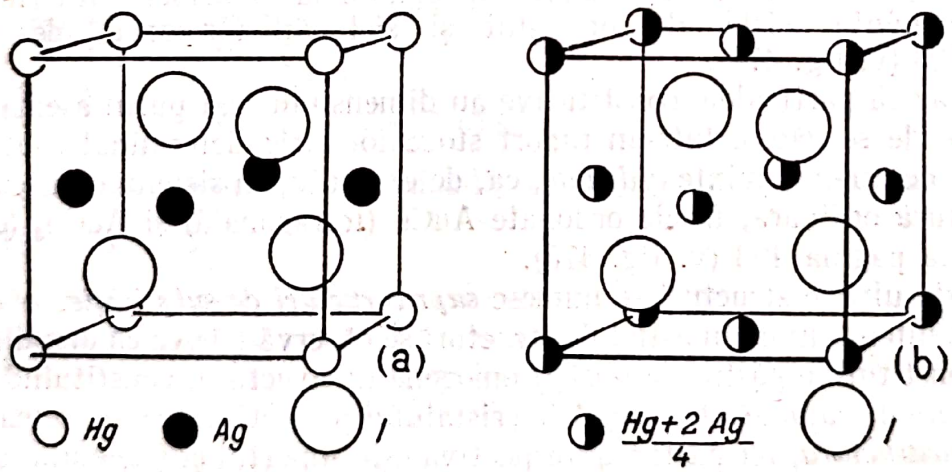


Fig. 531. Structura tetraiodomercuratului de argint Ag_2HJ_4 :
a — la temperatura camerei; *b* — la o temperatură de peste 50°C.

microclinul, triclinic, stabil la temperaturi joase, sub ~650—700°C, cu o structură perfect ordonată;

ortoza comună și adularul, modificații monoclinice, instabile, care reprezintă o stare neordonată intermediară cu tendința de a trece la o ordonare treptată a structurii.

Cristale mixte cu rețele lacunare. Alte exemple de izomorfism se explică prin apariția de locuri goale. Așa este cazul cu cele două corpuri izotipe de $Ce_2(WO_4)_3$ și $CaWO_4$; la prima combinație tot al treilea loc de cation rămîne gol.

Un caz interesant este acela al substanței sintetice wüstit FeO, care are structura clorurii de sodiu, fierul ocupînd locul sodiului, iar oxigenul pe acela al clorului. Dacă se prepară oxidul feros ($Fe^{2+}O$) prin reducerea oxidului feric $Fe_2^{3+}O_3$, o parte din fier rămîne totuși trivalent, așa încît la un număr dat de ioni de oxigen O^{2-} nu va mai corespunde același număr de ioni de Fe^{2+}.

Pentru păstrarea echilibrului interior al rețelei prin saturarea valențelor oxigenului, trebuie ca unele poziții din rețeaua fierului să rămînă neocupate. Analizele de wüstit arată într-adevăr 48 de procente atomice de Fe în loc de 50 de procente. Dacă printr-un proces de oxidare, noi ioni de Fe^{2+} trec în ioni de Fe^{3+}, o parte din ionii de Fe^{2+} vor fi îndepărtați ca hidroxizi sau carbonați, pentru ca echilibrul electrostatic al rețelei să se mențină.

În opoziție cu cristalele mixte cu rețele incomplete stau *cristalele mixte cu ioni supranumerari*, ce se introduc în spațiile potrivite dintre particulele rețelei fundamentale, pentru a compensa bilanțul valențelor devenit deficitar prin substituirea unor particule cu valență mai mare prin altele cu valență mai mică. Valențele rămase libere se neutralizează cu cationi sau anioni potriviți. Numeroase exemple se cunosc la silicați, unde rețeaua de tetraedri de SiO_4 este, în general, poroasă, cu ochiurile mari, în care pot încăpea ușor particulele suplimentare.

Astfel, la sodalit, în ochiurile mari ale rețelei tridimensionale de tetraedri de SiO_4 încap cu ușurință radicali mari de CO_3, SO_4, Cl, pentru compensarea valențelor în exces ale cationilor de sodiu. Acești anioni pot fi ușor schimbați. De aici este apoi o trecere gradată la fenomenul de schimbări de baze și de molecule de apă, descris la zeoliți.

Aceste introduceri de particule suplimentare pot fi ordonate sau dezordonate.

La metale se observă adesea astfel de introduceri de particule de dimensiuni mici, cum sînt atomii de carbon, azot, bor și hidrogen în locurile goale dintre atomii metalici, ceea ce aduce cu sine o ușoară deformare în structura compactă a metalelor, o mică schimbare în raportul axial etc. Acestea sînt *soluțiile solide interstițiale* sau de *incluziune*. De exemplu: oțelurile cu carbon (austenit, ferrit, martensit), descrise la pagina 495.

3. Exemple de serii izomorfe cu formare de cristale mixte

Între minerale se întîlnesc numeroase exemple de formare de cristale mixte în care diferitele elemente componente se pot înlocui în proporții variate și nelimitate.

Astfel în *seria spinelilor*, în formula de tip AB_2O_4, atomul A reprezintă ioni bivalenți de Mg, Fe, Mn și Zn ce se pot înlocui în orice proporție, iar B reprezintă ioni trivalenți de Al ce pot fi substituiți în largă măsură de ioni tri-

valenţi de Fe, Mn, Cr, V, Ti. Varietăţile principale de spineli sînt: spinelul $MgAl_2O_4$, gahnitul $ZnAl_2O_4$, magnetitul $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$, franklinitul $(Zn, Mn)Fe_2O_4$, cromitul $FeCr_2O_4$.

Mineralele din seria spinelilor cristalizează în formă de octaedri.

Seria tetraedritului cuprinde amestecuri izomorfe între doi termeni, tetraedritul $(Cu, Fe)_{12}Sb_4S_{13}$ şi tenantitul $(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}$, în care sulfoarseniura se amestecă în orice proporţii cu sulfostibiura, iar cuprul este înlocuit în proporţii variabile de fier, zinc şi, mai rar, argint. Mineralele cristalizează în clasa tetraedrică a sistemului cubic.

Grupă de minerale prin excelenţă izomorfe sînt *seria apatitului*, constituită din fluoro-(cloro-) fosfaţi de calciu, şi *seria piromorfitului*, din clorofosfaţi (-arsenaţi sau-vanadaţi) de plumb, cristalizaţi în sistemul hexagonal.

În seria apatitului se pot înlocui clorul cu fluorul, cu hidroxilul şi chiar cu anionii CO_3 şi SO_4 în toate proporţiile, iar în seria piromorfitului, calciul cu plumbul, fosforul cu arsenul şi fosforul cu vanadiul în proporţii limitate.

Mineralele principale ale acestor serii sînt:

seria apatitului: fluorapatitul $Ca_5(PO_4)F_3$, clorapatitul $Ca_5(PO_4)_3Cl$ hidroxilapatitul; $Ca_5(PO_4)_3OH$, carbonatapatitul $Ca_5(PO_4,CO_3OH)_3F$;

seria piromorfitului: piromorfitul $Pb_5(PO_4)_3Cl$, mimetezitul $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ şi vanadinitul $Pb_5(VO_4)_3Cl$.

Între silicaţi se cunosc numeroase serii izomorfe. Un exemplu clasic de izomorfism cu formare de cristale mixte în orice proporţie este *seria feldspaţilor plagioclazi*, constituită din două componente: feldspatul sodic (albit) cu formula $NaAlSi_3O_8$ şi feldspatul calcic (anortit) $CaAl_2Si_2O_8$. Aceste două minerale cristalizează în sistemul triclinic, în forme cristalografice foarte apropiate. În reţeaua albitului grupa de ioni Si^{4+} şi Na^{1+} poate fi înlocuită, în orice proporţie, de grupa de ioni Al^{3+} şi Ca^{2+}; avînd dimensiuni apropiate, aluminiul (0,57 Å) înlocuieşte siliciul (0,39 Å) în tetraedri de SiO_4, iar calciul (1,06 Å) înlocuieşte sodiul (0,98 Å). Prin aceste înlocuiri bilanţul valenţelor este păstrat, ambele grupe avînd aceeaşi sumă de valenţe, deci aceeaşi stare de ionizare.

Studii recente au descoperit însă o lacună de amestec în domeniul albit — albitoligoclaz în intervalul An_2 — An_{17}. Plagioclazii cu o compoziţie globală din acest interval s-au dovedit a fi amestecuri foarte fine de lamele de An_2+An_{25}. Aceşti termeni au fost denumiţi „peristerit“, şi se caracterizează printr-un joc de lumini albe şi albăstrui datorite reflexiei şi dispersiei luminii pe sistemele de lamele submicroscopice în planele $(08\bar{1})$.

Seria olivinei $(Mg, Fe)_2SiO_4$ din sistemul rombic este constituită dintr-un amestec izomorf în toate proporţiile dintre forsterit Mg_2SiO_4 şi fayalit Fe_2SiO_4, la care se mai adaugă şi tefroitul Mn_2SiO_4.

Seria piroxenilor rombici, enstatit $MgSiO_3$ — bronzit — hipersten $(Mg, Fe)SiO_3$ prezintă cristale mixte cu silicaţi de fier în proporţii pînă la 50%.

Mai menţionăm: *seria diopsid — hedenbergit* $(Mg, Fe)CaSi_2O_6$, *augitele*, *egirinaugitele* (egirin-diopsid), *amfibolii*, *micele*, *cloritele*, *epidoţii*, *granaţii*.

În reţeaua silicaţilor pot avea loc cele mai variate înlocuiri izomorfe. Singura condiţie este ca în reţele analoge atomii sau ionii să fie înlocuiţi de atomi sau ioni de dimensiuni analoge, pentru a nu disloca reţeaua.

Scanned with OKEN Scanner

Actualmente silicaţii nu mai sînt consideraţi ca substanţe de o anumită compoziţie chimică, ci se consideră ca fiind corpuri cu o anumită structură reticulară, indiferent de atomii ce se înlocuiesc. Un exemplu tipic este acela al turmalinelor.

S-au stabilit de unii autori 28 de formule chimice pentru diferitele *turmaline*, socotite ca termeni finali de serii izomorfe. Printre aceşti termeni ar trebui să existe toate amestecurile posibile, ceea ce ar duce la o listă nesfîrşită de formule chimice de turmaline.

De fapt, toate aceste compoziţii pot fi reduse la formula (Na, Ca) $(Mg,Al)_6$ $[B_3Al_3Si_6(O,OH)_{30}]$, în care pot avea loc substituţii în proporţii variate: sodiul poate fi înlocuit prin Li^+ şi K^+, magneziul prin Fe^{2+}, Mn^{2+}, aluminiul prin Fe^{3+}, Ti^{3+}, Cr^{3+}, ionul hidroxil prin F^- şi Cl^-.

B. Morfotropismul

Înlocuind în mod sistematic într-o serie de cristale izomorfe cu o anumită structură particulele constitutive prin particule din ce în ce mai mari sau, invers, din ce în ce mai mici, în aşa fel încît schimbarea produsă în mărimea relativă (raportul razelor) şi în polarizarea particulelor să nu depăşească anumite limite, se observă schimbări treptate la constantele cristalografice ale formei cristaline (relaţia axială, unghiurile dintre feţe), care provin din schimbarea dimensiunilor constantelor reţelei, fără ca prin aceasta cristalul să-şi schimbe structura, el rămînînd izomorf cu sine însuşi.

Aşa, de exemplu: în reţeaua perowskitului ($CaTiO_3$) de tip ABX_3 izodesmic*, dacă se înlocuiesc ionii de calciu prin ioni de stronţiu, sau de bariu, sau dacă se substituie ionii de titan prin siliciu sau prin staniu, sau chiar toţi ionii, simultan, prin ioni potriviţi, ca de exemplu, în substanţa $KMgF_3$ (v. fig. 496), tipul structural rămîne acelaşi, izomorf cu sine însuşi, raportul razelor $R_A : R_B$ şi $R_B : R_X$ rămînînd în limitele coordonării 1 : 8, respectiv 1 : 6.

Tipul perowskitului : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$.

Dacă însă se fac substituiri care schimbă prea mult raza şi polarizarea particulelor, atunci felul de coordonare şi tipul reţelei se schimbă, apare o reţea nouă. Astfel, înlocuind calciul prin magneziu în reţeaua perowskitului, apare o structură asemănătoare cu aceea a corindonului (v. fig. 494).

Tipul corindonului: $MgTiO_3$, $FeTiO_3$, $MnTiO_3$.

Această schimbare a structurii cristalului prin substituţii chimice, care întrec limitele izomorfismului, se numeşte *morfotropism*.

Fenomenul morfotropismului se observă la toate seriile de cristale izomorfe în apropierea limitelor posibilităţii de substituire a particulelor constitutive şi a stabilităţii tipului de coordonare ce le caracterizează, adică la limita de toleranţă. Acolo unde încetează stabilitatea unei serii izomorfe, începe domeniul de existenţă a unei alte serii izomorfe.

* Cuburi de ioni de titan, cu un ion de calciu în centru, ionii de oxigen fiind situaţi la colţurile unui cubo-octaedru, adică pe mijlocurile laturilor cubului de titan. Calciul este astfel înconjurat de 8 ioni de titan şi de 12 ioni de oxigen, iar titanul de 6 ioni oxigen (v. fig. 495).

Scanned with OKEN Scanner

O substanţă chimică care prin dimensiunile particulelor constitutive, deci prin raportul razelor, are o poziţie intermediară la limita de toleranţă a două serii izomorfe, poate cristaliza într-una sau în cealaltă serie izomorfă, avînd deci posibilitatea de a se prezenta în ambele tipuri structurale. Acest fenomen de automorfotropism se numeşte dimorfism sau, în general, polimorfism.

Cele două serii izomorfe învecinate, cu structuri diferite şi care se leagă printr-un termen comun dimorf, constituie împreună o *serie izodimorfă*. Exemple frumoase de serii izodimorfe se întîlnesc la compuşii de tip ABX_3 anizodesmici.

Carbonaţii, nitraţii şi boraţii pot cristaliza în două serii izomorfe, una romboedrică de tipul structural al calcitului şi una rombică de tipul aragonitului.

Tipul calcitului

Carbonaţi:	$MgCO_3$	$ZnCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$	$CaCO_3$
raza cationului, în Å	0,78	0,83	0,83	0,91	1,06
Nitraţi:	$LiNO_3$	$NaNO_3$	KNO_3		
raza cationului, în Å	0,70	0,98	1,33		

Tipul aragonitului

Carbonaţi:	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$PbCO_3$	$BaCO_3$
raza cationului, în Å	1,06	1,27	1,32	1,43
Nitraţi:	KNO_3			
raza cationului, în Å	1,33			

Carbonatul de calciu şi azotatul de potasiu sînt dimorfi, putînd cristaliza în ambele tipuri structurale.

Un alt exemplu de serie izodimorfă este seria pirită-marcasit, ai cărei termeni cristalizează în sistemul cubic şi în sistemul rombic:

Cubic.....pirită FeS_2, ferocobaltină (Co, Fe), AsS smaltină $CoAs_2$;

Rombic.....marcasit FeS_2, glaucodot (Co, Fe)AsS, safflorit $CoAs_2$.

Studiul seriilor izomorfe şi al morfotropismului la limita de toleranţă a izomorfismului constituie o ilustrare a legii trecerii schimbărilor cantitative în schimbări calitative esenţiale.

C. Polimorfismul

La începutul secolului trecut, se credea că o substanţă chimică nu poate îmbrăca decît o singură formă cristalografică. Existenţa celor două forme ale carbonatului de calciu, calcitul şi aragonitul, era explicată prin influenţa unor

mici cantităţi de carbonat de stronţiu găsite prin analiză chimică în unele aragonite, şi care ar fi determinat simetria rombică a acestora din urmă.

Mai tîrziu, Mitscherlich (1821) a observat că fosfatul acid de sodiu hidratat $PO_4NaH_2 \cdot H_2O$ cristalizează în două forme deosebite şi că sulful cristalizat din propria sa topitură este monoclinic, spre deosebire de sulful mineral sau de cel cristalizat din soluţie de sulfură de carbon, care au simetrie rombică.

Acest fenomen a fost numit dimorfism, mai tîrziu, polimorfism, iar în cazul elementelor, alotropie.

Cercetările de laborator au arătat că diversele forme cristalografice ale unei substanţe polimorfe au structuri interne deosebite şi prezintă proprietăţi fizice şi chiar şi unele proprietăţi chimice diferite.

Exemplul clasic de polimorfism este dimorfismul carbonatului de calciu, care apare în două forme cristalografice deosebite: calcitul şi aragonitul.

Calcitul cristalizează în clasa romboedrică holoedrică $A^3 3A^2 C 3P$, în variate combinaţii de forme cristalografice, avînd o reţea romboedrică cu feţele centrate.

Aragonitul cristalizează în clasa holoedrică a sistemului rombic $A^2 A'^2 A''^2 CPP'P''$, în cristale prismatice de formă pseudohexagonală, cu o reţea hexagonală compactă predominantă.

Cele două forme ale carbonatului de calciu au proprietăţi fizice deosebite. Astfel, între altele:

	Densitatea	Duritatea	Clivajul	Indicii de refracţie	Birefringenţă	Unghiul 2V
Calcit	2,71	3	perfect, după faţa de romboedru (1011)	$\omega = 1{,}658$ $\varepsilon = 1{,}486$	0,172	uniax
Aragonit	2,94	3,5—4	slab, după feţele (010) şi (110)	$n_p = 1{,}530$ $n_m = 1{,}681$ $n_g = 1{,}685$	0,155	18°11′

De asemenea şi proprietăţile chimice diferă. Calcitul e mai uşor solubil în acid clorhidric diluat decît aragonitul. Reduse în pulbere şi fierte cu o soluţie de azotat de cobalt, aragonitul se colorează în violet, pe cînd calcitul abia devine uşor albăstrui.

Se mai cunosc multe alte exemple de substanţe chimice care pot apărea în diferite forme polimorfe, în faze cristaline deosebite. Diferitele faze cristaline ale unui corp polimorf se numesc *modificaţiile* acelui corp. Astfel calcitul şi aragonitul reprezintă cele două modificaţii ale carbonatului de calciu.

Transformări polimorfe. Modificaţiile unui corp polimorf pot trece una într-alta în anumite condiţii de temperatură şi presiune. Astfel, dacă încălzim un cristal transparent de aragonit la cca. 470°C, el se transformă într-o pulbere fină, care, după proprietăţile sale, dovedeşte a fi pulbere de calcit fin cristalizat. Această transformare s-a făcut brusc şi direct, fără topire şi fără intervenţia vreunui dizolvant. Este o transformare discontinuă a unei faze cristalizate într-o altă fază cristalizată a unui corp polimorf. Aceste transformări se numesc

transformări polimorfe. Ele au loc la o anumită temperatură și presiune. Transformarea inversă, a calcitului în aragonit, nu are loc. Astfel de transformări sînt ireversibile și se numesc *monotrope*.

Există însă și transformări reversibile, adică transformări care pot avea loc în ambele sensuri. Așa, de exemplu, cele două modificații cristaline ale sulfului pot trece una într-alta prin schimbarea temperaturii. Încălzind sulf rombic la temperatura de 95,6°C, el se transformă în sulf monoclinic, care nu se mai schimbă pînă la temperatura de 119,5°C, cînd se topește. Invers, răcind sulful monoclinic, acesta se transformă la 95,6°C în sulf rombic, care rămîne stabil la temperaturile mai joase. Acest fel de transformări reversibile se numesc *enantiotrope*.

Temperatura la care au loc aceste transformări polimorfe sub o presiune externă dată este bine determinată și se numește *punct de transformare*. Fiecare modificație are deci un domeniu de existență sau un domeniu de stabilitate, în anumite limite de temperaturi bine determinate. În aceste limite, o modificație este absolut stabilă, iar celelalte modificații vor avea totdeauna tendința de a se transforma în faza stabilă.

Ca și la o topitură, o modificație poate fi „subrăcită". Astfel, sulful monoclinic poate exista și sub temperatura de transformare, însă atunci el are mereu tendința de a se transforma în sulful rombic, care este stabil sub 95,6°C. Sulful monoclinic este nestabil sub temperatura de 95,6°C, și se spune că este în stare labilă. Absolut stabil este numai în domeniul lui propriu de stabilitate, între 95,6 și 119,5°C.

Cu toate acestea, există modificații labile care au, practic vorbind, o stabilitate uneori nelimitată. Ele se numesc *metastabile* și prezintă o anumită întîrziere de a se transforma.

În natură se întîlnesc foarte frecvent, la temperaturi obișnuite, într-o stare egal de stabilă, modificații de temperatură înaltă alături de modificații de temperatură joasă ale aceleiași substanțe polimorfe. Astfel sînt grafitul și diamantul, blenda și wurtzitul, aragonitul și calcitul, rutilul și anatazul (TiO_2), senarmontitul și valentinitul (Sb_2O_3) etc., la care transformările se produc extrem de încet sau chiar nu au loc în natură.

Transformarea unei faze cristaline polimorfe într-alta poate fi obținută prin schimbare de temperatură și eventual și prin schimbare de presiune. Uneori se obține transformarea numai prin introducerea unei substanțe izomorfe potrivite. Astfel, transformarea aragonitului metastabil la temperatură ordinară în calcitul stabil are nevoie de un aport de căldură.

Prin variația factorilor termodinamici se influențează acțiunea reciprocă de polarizare a particulelor constitutive. Prin ridicarea temperaturii se produc schimbări mari în polarizarea reciprocă a particulelor constitutive, care determină și schimbarea numărului și felului de coordonare al lor, deci schimbarea tipului structural. După V.M. Goldschmidt, este probabil că se produc schimbări discontinue, cuantice, în învelișurile electronice ale particulelor, a căror configurație se modifică.

Aceeași acțiune, ca ridicarea temperaturii, o provoacă substituirea unui cation mai mic, mai puternic polarizant, care prin contrapolarizație poate să desfacă radicalii complecși, mărind distanța dintre particulele lor și determinînd astfel o schimbare de structură analogă ridicării de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

În lumina noilor concepții cristalochimice ale lui V.M. Goldschmidt, *polimorfismul poate fi definit ca o schimbare automorfotropă de structură a unei substanțe chimice situată la limita de toleranță a două serii izomorfe, determinată de influența factorilor termodinamici asupra însușirilor și acțiunii reciproce a particulelor constitutive.*

Exemple de polimorfism

Între modificațiile polimorfe ale diferitelor substanțe sînt deosebiri de structură și de proprietăți de grade foarte deosebite. Unele substanțe prezintă modificații foarte deosebite între ele, în schimb alte substanțe prezintă stări polimorfe cu diferențe foarte mici, greu de observat.

Carbonul. Cele două modificații cristaline ale carbonului (diamantul și grafitul) constituie exemplul de polimorfism ale cărui faze cristaline prezintă cele mai mari deosebiri în structură și proprietăți.

Diamantul este cubic holoedric, cu rețea cubică compactă, formată din două cuburi cu fețele centrate întrepătrunse la 1/4 din diagonala cubului, cu coordonarea tetraedrică a atomilor de carbon și cu distanța dintre ei 1,54 Å. Legăturile dintre particule sînt covalente homodesmice.

Grafitul cristalizează hexagonal holoedric, cu rețea stratificată, avînd distanța între atomii de carbon din același plan 1,42 Å, iar între doi atomi de carbon situați în două plane alăturate, 3,40 Å. Structura rețelei este heterodesmică.

Proprietățile fizice și chimice foarte deosebite se explică prin diferența mare de structură:

	Clivaj	Densitate	Duritate	Proprietăți optice	*n*	Proprietăți fizice
Diamant	octaedric (111)	3,5	10	incolor, transparent, luciu adamantin	2,4	grăunțos, casant
Grafit	perfect (0001)	2,1	1	negru, opac, luciu metalic		lamelar, maleabil

Diamantul este rău conducător de electricitate, bun conducător de căldură, arde ușor, nu dă acid grafitic.

Grafitul este, din contra, bun conducător de electricitate și de căldură, arde greu; tratat cu acid azotic și clorat de potasiu, se transformă în acid grafitic $C_{11}H_4O_5$; este solubil numai în fier topit.

Modificațiile bioxidului de titan și ale bioxidului de siliciu sînt de asemenea foarte diferite.

Bioxidul de titan (TiO_2) prezintă trei stări cristaline egal de stabile în natură:

rutilul: pătratic, holoedric, habitus prismatic,

$a : c = 1 : 0{,}6442$, densitate 4,25;

anatazul: pătratic, holoedric, habitus bipiramidal,

$a : c = 1 : 1{,}777$, densitate 3,9;

brookitul: rombic, holoedric, habitus tabular,

$a : b : c = 0{,}842 : 1 : 0{,}944$, densitate — 4,15.

Bioxidul de siliciu (SiO_2) poate cristaliza în trei modificaţii polimorfe: cuarţul, tridimitul şi cristobalitul.

Fiecare din aceste forme de SiO_2 se pot prezenta în cîte două modificaţii care se transformă uşor una într-alta (enantiotrop). Modificaţiile de temperatură înaltă se notează cu α, iar acelea de temperatură joasă cu β.

Modificaţiile β ale tridimitului şi cristobalitului sînt cu totul instabile la temperatură ordinară.

Pentru celelalte modificaţii s-au putut preciza experimental următoarele domenii de stabilitate:

cuarţ β	575°C ⇌	cuarţ α	870°C ⇌	tridimit α	1470°C ⇌	cristobalit α
trapezoedri trigonali (romboedric) densitate 2,65		trapezoedri hexagonali		hexagonal holoedric densitate 2,28		cubic densitate 2,27

Afară de acestea mai există o formă criptocristalină cu structură fibroasă, calcedonia.

Carbonatul de calciu. Cele două faze cristaline, calcitul şi aragonitul, care au fost descrise mai sus, prezintă deosebiri izbitoare mai ales la clivaj.

Sulfura de zinc (ZnS) se prezintă în două modificaţii sub formă de blendă (sfalerită) şi de wurtzit.

Blenda este cubică tetraedrică cu habitus izometric, are structura adamantină, clivajul (110), greutatea specifică 3,9—4,2, duritatea 3,5—4, luciu adamantin. Este modificaţia de temperatură joasă.

Wurtzitul este hexagonal hemimorf, cu habitus fibroradiar, are o structură hexagonală compactă polară, clivaj bazal, densitate 3,98—4, duritate 3,5—4. Este modificaţia de temperatură înaltă, metastabilă.

Transformarea blendă-wurtzit are loc la 1 020°C şi este enantiotropă.

Sulfura de fier (FeS_2) are două modificaţii cristalizate: pirită şi marcasit, între care nu mai sînt deosebiri prea mari în forme şi proprietăţi.

Pirita cristalizează în cuburi şi dodecaedri pentagonali, are densitatea 5, duritatea 6—6,5.

Marcasitul este rombic holoedric, cu densitatea 4,8, duritatea 6—6,5.

Pirita este mai stabilă decît marcasitul. Acesta din urmă este metastabil şi se transformă cu uşurinţă în pirită la temperaturi peste 500°C. Transformarea este monotropă.

Silicatul de aluminiu ($SiO_2\ Al_2O_3$) se întîlneşte în natură în trei modificaţii:

Scanned with OKEN Scanner

sillimanitul: rombic, holoedric, densitatea 3,25, duritatea 6,5—7;
andaluzitul: rombic, holoedric, densitatea 3,1—3,2, duritatea 7—7,5;
distenul, triclinic, densitatea 3,56—3,68, duritatea 4,5—7,
care sînt egal de stabile în condiţii de temperatură şi presiune obişnuite. Forma stabilă la temperaturi înalte este sillimanitul, ceea ce explică prezenţa lui în şisturi cristaline formate în condiţii catazonale; andaluzitul este un mineral de contact şi se formează în corneenele provenite din şisturi argiloase, iar distenul se găseşte în şisturi cristaline mezozonale formate în condiţii de stress puternic (presiune orientată).

Transformări α — β. O categorie de substanţe polimorfe prezintă deosebiri foarte mici între modificaţii, care trec cu uşurinţă unele într-altele prin încălzire la o temperatură anumită, fără distrugerea edificiului cristalin. Aceste modificaţii se notează cu literele greceşti α şi β, şi anume modificaţia stabilă la temperaturi înalte cu α, iar cea stabilă la temperaturi joase cu β.

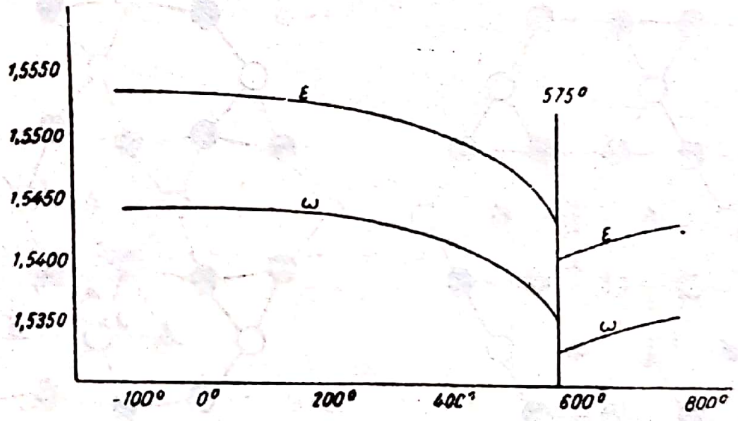


Fig. 532. Variaţia indicilor de refracţie la cuarţ în funcţie de temperatură.

La acest tip de polimorfism, modificaţiile α de temperatură înaltă prezintă totdeauna o simetrie mai ridicată decît modificaţiile β de temperaturi joase.

Transformările comportă mici modificaţii în structură fără distrugerea reţelei cristalului.

Astfel de transformări α — β fiind foarte sensibile, fără faze labile, sînt folosite ca termometre geologice, pentru stabilirea temperaturilor de formare a mineralelor.

Exemple: modificaţiile cuarţului. Transformarea α — β cuarţ este enantiotropă şi se petrece la 575°C.

Cuarţul β, stabil la temperaturi sub 575°C, are simetria romboedrică trapezoidală. Încălzind cuarţul β, toate proprietăţile lui fizice şi geometrice se schimbă treptat şi cu atît mai mult cu cît ne apropiem de temperatura de 575°C (fig. 532).

La 575°C se produce brusc transformarea în cuarţ α, cu proprietăţi puţin diferite de ale primului. Simetria a devenit hexagonală, trapezoedrică, cu păstrarea individului cristalin de cuarţ. Prin această transformare s-a produs

o mică schimbare în aşezarea elicoidală a tetraedrilor de SiO_4, prin care s-a ridicat simetria structurii de la trigonal la hexagonal (fig. 533).

Exemple analoge sînt:

leucit β pseudocubic, mimetic, la cca. 600°C se transformă în leucit α, cubic;

boracit β pseudocubic, mimetic, la 265°C se transformă în boracit α cubic, hemimorf;

salmiac β (NH_4Cl), cubic enantiomorf, de tip structural CsCl, la 184°C se transformă în salmiac α, cubic holoedric de tip structural NaCl;

calcozină β (Cu_2S), rombică, la 91°C se transformă în calcozină α, cubică.

Polimorfismul la metale. Numeroase metale prezintă fenomene de polimorfism (alotropie), a căror cunoaştere este importantă pentru înţelegerea

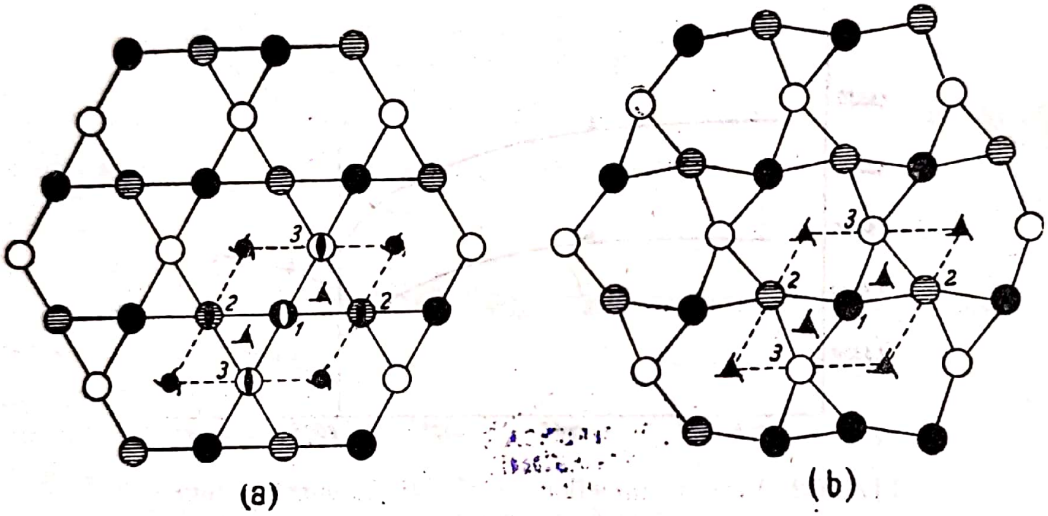


Fig. 533. Structura cuarţului:
a — cuarţul α de temperatură înaltă, hexagonal; *b* — cuarţul β de temperatură joasă, trigonal. Ionii de siliciu sînt proiectaţi pe planul (0001).

proceselor metalurgice. Astfel, la *fier*, se cunosc trei modificaţii: α magnetic şi nemagnetic, γ şi δ*. Fierul α magnetic este stabil pînă la 767°C (respectiv 723°C, în funcţie de conţinutul de carbon), iar fierul α nemagnetic** este stabil pînă la concentraţia în carbon de 0,58% şi pînă la temperaturi variind între 906 şi 767°C (în funcţie de conţinutul de carbon); se caracterizează printr-o structură de cuburi centrate intern; fierul γ apare între 723 şi 906°C şi are o reţea de cuburi cu feţele centrate; fierul δ apare pe la 1 401°C şi se menţine pînă la topire, prezentînd din nou o structură de cub centrat intern, analogă fierului α.

La trecerea de la fierul α la fierul γ şi de la fierul γ la fierul δ au loc anumite deformaţii. Din patru cuburi cu interiorul centrat se poate obţine

* La metale notaţia fazelor se face invers; α — pentru modificaţiile de temperaturi joase, celelalte litere — pentru temperaturi înalte.

** Fierul α nemagnetic era denumit mai înainte fier β.

o prismă cu toate feţele centrate, avînd înălţimea egală cu 1 şi latura bazei egală cu $\sqrt{2}$. Pentru a transforma această prismă în cub cu feţele centrate, va trebui ca înălţimea să se dilate, iar latura bazei să se contracte (fig. 534).

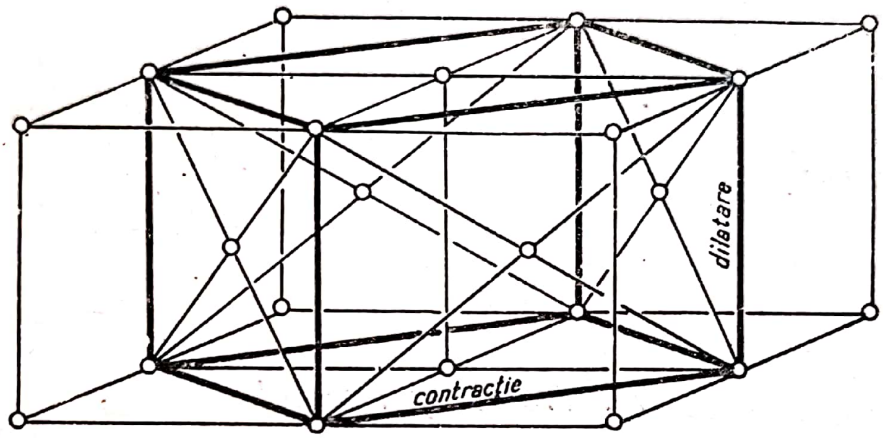


Fig. 534. Polimorfismul fierului. Transformarea reţelei cubice cu interiorul centrat în reţea cubică cu feţele centrate.

Cauza acestor transformări este polarizarea atomului de fier. Învelişul electronic este deformat prin rotirea planelor electronice între ele şi faţă de nucleu. Aceasta dovedeşte că este o strînsă legătură între structura atomului şi structura reticulară.

BIBLIOTECA Centrală Regională IAŞI

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

A. *Tratate și manuale*

1. Beliankin, D.D., Petrov, V.P. — *Kristallooptika*, Moskva, 1951.
2. Berl, W.G. — *Physical methods in chemical analysis*, vol. I, New York, London, 1960.
3. Betehtin, A.G. — *Curs de mineralogie*, Ed. tehnică, 1953 (trad. din l. rusă).
4. Bijvoet, I.M., Kolkmeijer, N.H., Mac Gillavry, C.H. — *Röntgenanalyse von Krystallen*, Berlin, 1940.
5. Bokii, G.B. — *Vvedenie v kristallohimiiu*, Izdatelstvo Moskovskogo Universiteta, 1954
6. Bragg, W.L. — *Atomic structure of minerals*, Cornell University Press, New York, 1937.
7. Bragg, W.L. — *The crystalline state*, vol. I, *A general survey*, London, 1949.
8. Bragg, W.L., Bragg, W.H. — *Rayons X et structure cristalline*, Paris, 1921.
9. Brasseur, H. — *Les rayons X et leurs applications*, Liège, 1945.
10. Brown, G. — *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*, London, 1961.
11. Buckley, H.E. — *Crystall Growth*, New York, 1956.
12. Buțureanu, V.C. — *Curs de mineralogie*, Iași, 1924—1928.
13. Duparc, L., Reinhard, M. — *La détermination des plagioclases dans les coupes minces*, Genève, 1924.
14. Eskola, P. — *Kristalle und Gesteine*, Wien, 1946.
15. Evans, R.C. — *Einführung in die Kristallchemie*, Leipzig, 1954.
16. Ewald, P.P. — *Kristalle und Röntgenstrahlen*, Berlin, 1923.
17. Flint, E.E. — *Naciala kristallografii*, Moskva, 1952.
18. Friedel, G. — *Leçons de cristallographie*, Paris, 1926.
19. Gay, R. — *Cours de cristallographie*, vol. I, II, Paris, 1958, 1959.
20. Glocker, R. — *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen*, Berlin, 1949.
21. Goldschmidt, V.M. — *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*; VII, *Die Gesetze der Krystallochemie*; VIII, *Untersuchungen über Bau und Eigenschaften der Krystalle*, Oslo, 1926, 1927.
22. Goldschmidt, V.M. — *Geochemistry*, Oxford, 1954.
23. Gossner, B. — *Lehrbuch der Mineralogie*, Leipzig, 1924.
24. Guinier, A. — *X-ray crystallographic technology*, London, 1952.
25. Haalck, H. — *Die magnetischen Verfahren der angewandten Geophysik*, Berlin, 1927.
26. Holmes, A. — *Petrographic methods and calculations*, London, 1930.
27. Hume-Rothery, W. — *The structure of metals and alloys*, London, 1936.
28. de Jong, W.F. — *Kompendium der Kristallkunde*, Wien, 1959.
29. Kleber, W. — *Angewandte Gitterphysik*, Berlin, 1949.
30. Kleber, W. — *Einführung in die Kristallographie*, ed. 4-a, Berlin, 1961.
31. Landsberg, S.G. — *Optica*, Ed. tehnică, 1951 (trad. din l. rusă).
32. Lațiu, V.N. — *Cristalografia fizică (fizica cristalelor)*, Ed. tehnică, 1958.

Scanned with OKEN Scanner

33. Lazarenko, E.K. — *Kurs mineralogii*, ciastina I, Lviv, 1958.
34. Lévy Michel, A., Lacroix, Alf. — *Les minéraux des roches*, Paris, 1888.
35. Mark, H. — *Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik*, Leipzig, 1926.
36. Mastacan, G., Ciocănel, Al. — *Studiul cristalelor cu raze X*, Ed. tehnică, 1962.
37. Miheev, V.I. — *Rentgenometriceskii opredelitel mineralov*, Moskva, 1957.
38. Nenițescu, C. — *Chimie generală*, Ed. a 2-a, Ed. tehnică, 1963.
39. Neuburger, M.C. — *Kristallchemie der anorganischen Verbindungen*, Stuttgart, 1933.
40. Niggli, P. — *Lehrbuch der Mineralogie, I, Allgemeine Mineralogie*, Berlin, 1924.
41. Ott, H. — *Strukturbestimmung mit Röntgeninterferenzen*, în *Handbuch der Experimentalphysik*, Bd. 7, 2 Teil, Leipzig, 1928.
42. Popov, G.M., Șafranovski, I.I. — *Cristalografia*, I.D.T., 1956 (trad. din l. rusă)
43. Raaz, F., Tertsch, H. — *Geometrische Kristallographie und Kristalloptik*, Wien, 1939.
44. Ramdohr, P. — *Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie*, Stuttgart, 1942.
45. Reinhard, M. — *Universaldrehtischmethoden*, Basel, 1931.
46. Rinne-Berek — *Anleitung zu optischen Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop*, Stuttgart, 1953.
47. Roman, T. — *Simetria*, Ed. tehnică, 1963.
48. Rosenbusch, H., Wülfing, E.A. — *Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien*, Stuttgart, 1921/24.
49. Schmid, E., Boas, W. — *Kristallplastizität*, Berlin, 1935.
50. Sobolev, V.S. — *Fedorovskii metod*, Moskva, 1954.
51. Solacolu, S. — *Chimia fizică a silicaților tehnici*, Ed. tehnică, 1957.
52. Straumanis, M., Ievins, A.— *Die Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten nach der asymetrischen Methode*, Berlin, 1940.
53. Strunz, Z. — *Mineralogische Tabellen*, Leipzig, 1957.
54. Șafranovski, I.I. — *Kristalli mineralov*, Leningrad, 1957.
55. Șubnikov, A.V. — *Osnovî opticeskoi kristallografii*, Moskva, 1958.
56. Weinschenk, E. — *Das Polarisationsmikroskop*, Freiburg im Breisgau, 1919.
57. Weinschenk, E. — *Die Gesteinsbildenden Mineralien*, Freiburg im Breisgau, 1915.
58. Winchell, N.H., Winchell, A.N. —*Elements of optical mineralogy*, I — *Principles and methods*; II — *Description of minerals*, III — *Determinative tabels*, New York, 1956.

B. *Articole de specialitate*

1. Ahrens, L.H. — *The use of ionization potentials*, Part. I, *Ionic radii of the elements*, în „Geochimica et Cosmochimica Acta", vol. 2, nr. 3/1952.
2. Bălăsescu, Gh., Mircea, A. — *O metodă nouă pentru determinarea orientării monocristaline prin difracție de raze X*, Institutul de cercetări electrotehnice, a III-a sesiune tehnico-științifică, vol. III, I.D.T., București, 1962.
3. Laves, F. — *The lattice and twinning of microcline and other potash feldspars*, în "Journal of Geology", vol. 58, p. 548—571, Chicago", 1960.
4. Laves, F. — *Phase relations of the alcalifeldspars*. I. Introductory remarks, în "Journal of Geology", vol. 60, p. 436—450, Chicago, 1952.
5. Ribbe P.H. — *Observations on the nature of unmixing in peristerite plagioclases*, în „Norsk geologisk tiddskrift", vol. 42, 2, p. 138. Köbenhavn, 1962.
6. Savul, M. — *Les orientations des plans de Böhm dans les cristaux de quartz*, în „Buletinul Politehnicei Gh. Asachi", vol. 3, Iași, 1948.

Scanned with OKEN Scanner

7. Spangenberg, K. — *Wachstum und Auflösung der Kristalle*, în *Handwörterbuch der Naturwissenschaften*, Bd. X., Jena, 1934.
8. Tihamér, L. — *Observaţiuni morfologice asupra mecanismului de creştere a cristalelor heteropolare*, în „Studii şi cercetări ştiinţifice", T. IV, 1—2, Academia R.P.R., Filiala Cluj, 1953.
9. * * * — *Elementarnîe professî rosta cristallov*, Moskva, 1959.
10. * * * — *Gheohronologhiceskaia şcala v absoliutnom letoiscislenii po dannîm laboratorii SSSR na* 1960 g., în „Izvestiia Akademii Nauk, SSSR", seria gheologhiceskaia, nr. 10, 1960, p. 17—21.
11. Zavariţchi, A.N. — *Una din problemele importante ale mineralogiei (despre reprezentarea structurilor reticulare ale mineralelor)*, în „Zap. Min. Obs.", 1949, fasc. 3.

BIBLIOTECA Centrală Regională IAŞI

Scanned with OKEN Scanner

TABLA DE MATERIE

Introducere 3

Capitolul I. **Cristalografia geometrică** 13

A. *Definiţia noţiunii de cristal* 13
1. Definiţia materiei cristaline pe baza proprietăţilor formei externe 13
2. Definiţia materiei cristaline pe baza structurii reticulare a cristalelor.... 21

B. *Legile generale ale formei geometrice* 32
1. Legea constanţei unghiurilor 32
2. Legea raporturilor raţionale ale parametrilor 39
3. Metode de reprezentare grafică a cristalelor (proiecţii cristalografice).... 56
4. Calculul cristalelor 70

C. *Simetria cristalelor* 75
Simetria formelor cristalografice 76
1. Elemente şi operaţii de simetrie 76
2. Combinaţiile posibile între elementele de simetrie. Deducerea claselor de simetrie 87
3. Clasificarea celor 32 de simetrii posibile la cristale 98
4. Forma cristalelor 107
5. Sistemele cristalografice 127
Simetria structurii reticulare 152
1. Elementele de simetrie ale structurii reticulare 154
2. Grupele spaţiale 165

D. *Edificii cristaline complexe* 169
1. Concreşteri regulate de cristale de acelaşi fel 169
2. Macle 171
3. Concreşteri regulate sferoidale (sferocristale) 187
4. Concreşteri regulate între cristale de minerale diferite 189

Capitolul II. **Cristalogeneza** 191

A. *Dezvoltarea cristalelor naturale şi modul lor de agregare*..... 191
B. *Creşterea cristalelor* 198
1. Factorii care determină forma cristalelor 206
2. Teorii recente asupra creşterii cristalelor 209

C. *Dizolvarea cristalelor* 217

Capitolul III. **Cristalografia fizică** 222

A. *Optica cristalelor* 224
1. Noţiuni preliminare 224
2. Reflexia şi refracţia luminii în medii izotrope 229

Scanned with OKEN Scanner

3. Refracţia luminii în medii anizotrope: birefringenţa şi polarizaţia luminii 237
4. Simetria fenomenelor optice în cristale 241
5. Studiul cristalelor în lumină polarizată 252
a. Aparate de polarizaţie 252
b. Studiul cristalelor cu un singur nicol 262
c. Studiul cristalelor între nicolii încrucişaţi în lumina paralelă 267
d. Studiul cristalelor între nicolii încrucişaţi în lumina convergentă.. 284
e. Observaţii speciale (macle, cristale zonate, anomalii optice)..... 303
f. Determinarea practică a mineralelor cu ajutorul microscopului polarizant 307
g. Metoda mesei universale a lui E. S. Feodorov 309
h. Polarizaţia rotatoare 315
i. Studiul microscopic al mineralelor opace 319
6. Proprietăţi optice macroscopice 323

B. *Proprietăţile termice, magnetice şi electrice ale cristalelor* 327
1. Proprietăţile termice 327
2. Proprietăţile magnetice 329
3. Proprietăţile electrice 333

C. *Proprietăţile cristalelor în legătură cu coeziunea* 339
1. Deformaţiile elastice 340
a. Dilatarea termică şi compresiunea uniformă..... 340
b. Elasticitatea 342
2. Deformaţiile plastice, plasticitatea 345
a. Alunecări simple sau macle mecanice 346
b. Translaţii 348
3. Deformaţiile rupturale 352
a. Clivajul 353
b. Duritatea 356

D. *Proprietăţi fizice scalare* (Greutatea specifică) 362

E. *Alte proprietăţi ale mineralelor* 366
1. Flotaţia 366
2. Radioactivitatea 368

Capitolul IV. **Radiocristalografia** 375

A. *Difracţia radiaţiilor X prin cristale* 377
1. Concepţia Laue 377
2. Concepţia Vulf-Bragg 385

B. *Producerea radiaţiilor X* 388

C. *Metode de analiză roentgenografică a cristalelor* 392
1. Metoda Laue 393
2. Metoda Bragg 405
3. Metoda pulberilor 408
4. Metoda cristalului rotit 420

D. *Determinarea structurii sării geme* 423

E. *Analiza radiologică a structurilor cristaline* 430
1. Simetria cristalografică 430
2. Constantele reţelei 430
3. Numărul atomilor în paralelipipedul elementar 431
4. Deducerea grupei spaţiale 432
a. Determinarea grupei de translaţie (a tipului reţelei Bravais)..... 432
b. Determinarea elementelor de simetrie ale motivului cristalin..... 434
5. Poziţia atomilor în paralelipipedul elementar 435

Aplicaţii 436

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul V. **Cristalochimia** 440
Structura reţelei cristaline 447
A. *Legătura particulelor constitutive în reţelele cristaline* 447
1. Legătura ionică (heteropolară) 448
2. Legătura covalentă 450
3. Legătura metalică 453
4. Legătura van der Waals 454
5. Forme intermediare 455
6. Densitatea electronilor în cristale 457
B. *Dimensiunile particulelor constitutive* 457
1. Determinarea razelor particulelor constitutive ale cristalelor 459
2. Raze ionice şi raze atomice 462
3. Numărul de coordonare 464
4. Polarizarea 467
C. *Factorii care determină tipul structural al cristalelor* 469
1. Influenţe geometrice 470
2. Influenţa fenomenelor de polarizare 476
D. *Consideraţii energetice* 478

CLASIFICAREA REŢELELOR CRISTALINE

Principii de clasificare

A. *Reţele metalice* 490
1. Structuri compacte 490
2. Forme intermediare 491
3. Sisteme intermetalice (aliaje) 492
B. *Reţele covalente* 495
1. Structuri adamantine 495
2. Structuri homeopolare-metalice 499
C. *Reţele ionice* 502
1. Structuri izodesmice 503
a. Structurile compuşilor de tip AX 504
b. Structurile compuşilor de tip AX_2 505
c. Structurile compuşilor de tip A_2X_3 509
d. Structurile compuşilor de tip ABX_3 509
e. Structurile compuşilor de tip AB_2X_4 511
2. Structuri anizodesmice 512
a. Structuri cu radicali biatomici 513
b. Structuri cu radicali BX_3 513
c. Structuri cu radicali BX_4 514
d. Structuri cu radicali BX_6 515
3. Structuri mezodesmice 515
a. Structura boraţilor 517
b. Structura silicaţilor 517
Nezosilicaţi 519
Sorosilicaţi 519
Ciclosilicaţi 519
Inosilicaţi 521

Scanned with OKEN Scanner

Filosilicaţi 524
Tectosilicaţi 530
4. Combinaţiile hidrogenului 534
D. *Reţele moleculare* 538

Izomorfismul, morfotropismul şi polimorfismul

A. *Izomorfismul* 543
1. Izotipie, homeomorfism 545
2. Substituţii izomorfe 547
3. Exemple de serii izomorfe cu formare de cristale mixte 551
B. *Morfotropismul* 553
C. *Polimorfismul* 554
Bibliografie 562

BIBL... Centrala... IAŞI

Redactor responsabil: LUCA CONSTANTIN
Tehnoredactor: NICULESCU DUMITRU

Dat la cules 09.09.1964. Bun de tipar 15.05.1965. Apărut 1965. Tiraj 1800+110 legat III. Hîrtie scris tip I A. de 80 g/m². 16/70×100. Coli editoriale 45,835. Coli de tipar 35,5 planşe 8. Plan 1964. A. 11186. C. Z. pentru bibliotecile mari 576.8(075.8) C. Z. pentru bibliotecile mici 57.

Intreprinderea Poligrafică „13 Decembrie 1918".
Str. Grigore Alexandrescu nr. 93—95. Bucureşti, R.P.R.
Comanda nr. 1967

981—13

Scanned with OKEN Scanner